ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

114. BAND, 1./2. HEFT

MIT 41 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1924

Ausgegeben am 12. December 1924

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

Bücherschau.

Die Leitfähigkeit und die katalytische Wirkung der drei starken Halogenwasserstoffsäuren in methyl- und äthylalkoholischer Lösung.

Von

Heinrich Goldschmidt und Peter Dahll.

(Mitgeteilt von H. Goldschmidt.)

(Eingegangen am 25. 7. 24.)

Als ich vor 29 Jahren meine ersten reaktionskinetischen Versuche über die Esterbildung ausführte [1]), untersuchte ich auch die katalytische Wirkung des Bromwasserstoffs und fand, dass die Veresterung der Benzoesäure in Äthylalkohol mit derselben Schnelligkeit verlief, gleichgültig ob Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff die Reaktion beschleunigte. Da indessen damals der grosse Einfluss selbst kleiner Wassermengen auf die Geschwindigkeit der Esterbildung noch nicht bekannt und auch der damals angewandte Alkohol nicht immer vom selben Wassergehalt war, schien es von Interesse, die katalytische Wirkung der Halogenwasserstoffsäuren einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen, zumal da Zweifel daran geäussert wurden, ob diese Wirkung bei den drei Säuren gleich sei. Weiter schien es mir interessant, die Leitfähigkeit von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff in Alkoholen zu vergleichen, besonders aus dem Grund, weil die neueren Theorien der elektrolytischen Dissoziation wohl die Anzahl der Ionen im Molekül, nicht aber ihre Qualität in Rechnung setzen, eine Folge der Gewohnheit, stets auf die wässerigen Lösungen das Hauptgewicht zu legen, wo die Qualitätsunterschiede am wenigsten vortreten. Diese Leitfähigkeitsmessungen schienen mir aber auch darum von Interesse,

---

[1]) Berl. Ber. **28**, 3218 (1895).

weil sich an ihnen die Theorie der Wasserwirkung in alkoholischen Lösungen von Säuren prüfen liess. Ich habe früher schon zeigen können, dass der Einfluss des Wassers auf das λ_∞ starker Säuren derselbe ist, gleichgültig welche Säure vorliegt. In äthylalkoholischen Lösungen von Chlorwasserstoff, Sulfosalicylsäure und Pikrinsäure (bei letzterer bei grösseren Wasserzusätzen) beeinflusst Wasser λ_∞ in gleicher Weise. Es war darum wünschenswert, diese Gesetzmässigkeit auch an Brom- und Jodwasserstoff zu prüfen sowohl in Äthylalkohol, wie auch in Methylalkohol, in dem bisher der Wassereinfluss nur einer starken Säure, dem Chlorwasserstoff, untersucht war.

Die Versuchsanordnung bei den Leitfähigkeitsversuchen war dieselbe, wie bei unseren früheren Messungen. Versuchstemperatur 25° C. Die Berechnung von λ_∞ erfolgte nach Kohlrauschs $\sqrt[3]{\ }$-Formel.

Der Bromwasserstoff wurde durch Eintröpfeln von Brom in feuchten roten Phosphor bereitet. Das Gas passiert ein mit feuchtem Phosphor und Bimsstein gefülltes U-Rohr, sodann eine lange Schicht von Phosphorsäureanhydrid und Bimsstein.

Jodwasserstoff wurde auf folgende Weise dargestellt:

In einen Kolben mit aufgeschliffenem Trichterrohr wurden 50 g Jod und 5 g Wasser gebracht. Dann wurde eine Mischung von 3 g rotem Phosphor und 5 g Wasser ganz langsam zu dem gekühlten Kolbeninhalt eingetropft. Der Trichter wurde durch einen eingeschliffenen Glasstab verschlossen und der Kolbeninhalt langsam angewärmt, bis eine gleichmässige Jodwasserstoffentwicklung eintrat. Das Gas wurde erst durch ein mit einer Kältemischung gekühltes Schlangenrohr, dann durch ein mit feuchtem rotem Phosphor und Bimsstein gefülltes Rohr geleitet und endlich durch einen hohen mit Phosphorpentoxyd und Bimsstein gefüllten Trockenturm. Alle Apparatteile waren durch Schliffe verbunden.

Der angewandte Äthylalkohol war zuerst mit Kalk, dann mit Calcium entwässert und zuletzt mittelst Sulfanilsäure von Ammoniak befreit. Der Methylalkohol (von Stora Kopparbergs Bergslags-Aktiebolag, Stockholm bezogen) war schon fast wasserfrei, die letzten Spuren Wasser wurden teils mit Calcium, teils nach Bjerrum mit Magnesium entfernt. Eine Nachbehandlung mit Sulfanilsäure war in jedem Falle erforderlich.

A. Leitfähigkeitsmessungen in Methylalkohol.

Ich gebe zunächst die Messungen der Natriumsalze. Sie sind entweder mit völlig absolutem Methylalkohol oder mit einem, der einige Tausendteile n-Wasser enthielt, ausgeführt. Bei Salzen haben so kleine

Tabelle 1.

Leitfähigkeit des Chlornatriums in absolutem und wasserhaltigem Methylalkohol.

n	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞ 160—640	λ_∞ 320—1280	λ_∞ 640—2560	λ_∞ Mittel
ø	61·6	68·8	75·1	80·7	85·4	89·2	92·2	94·6	103·7	103·8	104·0	
ø	61·6	68·8	75·1	80·7	85·4	89·3	92·3	95·0	103·9	104·0	104·7	
ø	61·6	68·8	75·1	80·8	85·5	89·3	92·2	94·9	103·8	103·6	104·4	104·1
ø	61·6	68·8	75·2	80·8	85·5	89·4	92·4	95·0	104·0	104·1	104·5	
ø	61·6	68·8	75·2	80·7	85·4	89·4	92·4	95·0	104·2	104·3	104·5	
0·5	60·72	67·6	73·7	79·1	83·5	87·2	90·2	92·6	100·9	101·4	101·8	101·4
0·5	60·72	67·6	73·7	79·1	83·7	87·2	90·2	92·6	101·0	101·3	101·8	
1·0	60·1	66·9	72·9	77·6	82·0	85·6	88·4	91·1	99·2	99·3	100·4	99·5
1·0	60·1	66·9	72·9	77·6	82·0	85·6	88·4	90·8	99·2	99·3	99·7	
2·0	59·2	65·2	70·4	75·1	79·1	82·6	85·3	87·7	95·4	95·9	96·4	95·8
2·0	59·2	65·2	70·4	75·1	79·1	82·6	85·3	87·9	95·4	95·9	96·9	
3·0	57·9	63·5	68·3	72·6	76·4	79·3	81·7	83·6	90·7	90·7	90·9	90·8
3·0	57·9	63·5	68·5	72·8	76·5	79·4	81·8	83·7	90·6	90·8	91·0	

Tabelle 2.

Leitfähigkeit des Bromnatriums in absolutem Methylalkohol.

10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞ 160—640	λ_∞ 320—1280	λ_∞ 640—2560	λ_∞ Mittel
58·3	66·0	73·0	79·1	84·6	89·2	92·8	95·7	98·2	106·8	106·8	107·5	106·7
58·3	66·0	73·0	78·9	83·8	88·5	92·0	95·0	97·4	106·1	106·0	106·7	

Tabelle 3.

Leitfähigkeit des Jodnatriums in absolutem Methylalkohol.

10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞ 160—640	λ_∞ 320—1280	λ_∞ 640—2560	λ_∞ Mittel
65·0	72·7	79·4	85·2	90·4	94·7	98·2	100·8	103·2	111·5	111·2	111·7	
65·0	72·6	79·4	85·2	90·4	94·8	98·4	101·1	103·5	112·0	111·8	112·2	111·8
65·0	72·6	79·4	85·1	90·4	94·7	98·4	101·0	103·6	112·0	111·7	112·5	

Tabelle 4.

Leitfähigkeit von Bromwasserstoff in absolutem und wasserhaltigem Methylalkohol.

n	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞ 160—640	λ_∞ 320—1280	λ_∞ 640—2560	λ_∞ Mittel
ø	124·6	136·8	147·3	157·7	166·3	174·1	181·3	186·2	190·5	206·8	206·7	206·1	
ø	124·6	136·8	147·7	159·0	168·0	175·2	182·2	187·0	191·3	206·4	206·9	206·8	206·6
ø	124·6	136·8	147·7	158·0	167·0	175·1	181·6	186·8	190·7	206·7	206·7	206·3	
ø	124·5	136·7	146·8	157·2	166·0	174·1	181·0	186·1	190·3	206·5	206·5	206·1	
0·006	123·5	135·7	147·0	157·7	166·5	174·1	180·2	184·8	188·6	203·5	203·1	203·0	205·2
0·06	113·6	124·0	133·3	141·7	149·5	156·8	163·0	167·5	171·3	185·9	185·7	185·4	188·6
0·084	108·7	119·6	130·5	139·4	146·8	153·6	158·9	163·6	167·2	179·4	180·0	180·4	180·2
0·084	109·2	120·1	130·5	139·4	147·1	153·9	159·4	164·1	167·3	180·3	180·5	180·8	
0·181	98·2	108·2	117·9	125·5	132·1	137·6	143·5	147·2	150·9	163·0	163·4	163·5	163·4
0·181	98·2	108·4	118·0	125·7	132·2	137·6	143·8	147·2	151·2	163·5	163·4	163·7	
0·5	83·8	92·3	99·6	106·1	111·4	117·2	121·6	125·2	128·2	139·0	138·8	139·4	138·9
0·5	84·0	92·3	99·6	106·1	111·6	117·2	121·6	125·2	128·2	138·6	138·8	139·4	
1·0	75·9	83·6	91·1	97·4	102·7	107·1	110·6	113·4	115·8	124·0	124·2	124·5	124·5
1·0	75·9	83·5	91·1	97·4	103·1	107·7	111·0	114·0	116·1	124·4	124·8	124·7	
2·0	71·1	79·4	85·8	90·8	94·9	98·8	102·5	105·0	107·5	115·6	115·5	116·0	115·9
2·0	71·2	79·5	85·5	90·8	95·4	99·4	102·9	105·6	108·3	115·6	116·1	116·4	

Tabelle 5.

Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in den zur Untersuchung von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff benutzten Methylalkoholen.

n	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞ 160—640	λ_∞ 320—1280	λ_∞ 640—2560	λ_∞ Mittel
ø	116·7	130·1	142·3	153·4	163·4	171·4	178·5	183·6	187·9	204·3	204·5	204·0	204·3
0·006	116·0	128·9	141·5	152·5	162·5	170·6	177·0	182·1	186·0	201·7	201·6	201·3	201·5
0·06	105·5	116·6	127·2	137·2	145·1	152·5	159·1	162·9	167·4	183·0	183·3	182·5	183·0
0·084	103·6	114·6	124·5	133·3	141·7	148·6	155·0	159·5	163·4	177·7	177·9	177·7	177·8
0·46	80·0	88·7	96·8	104·0	110·2	115·8	120·7	124·1	127·1	138·6	138·2	138·0	138·3

Tabelle 6.

Leitfähigkeit von Jodwasserstoff in wasserfreiem und wasserhaltigem Methylalkohol.

n	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞ 160—640	λ_∞ 320—1280	λ_∞ 640—2560	λ_∞ Mittel
ø	131·5	143·6	154·0	164·0	172·4	180·3	187·1	192·0	196·0	212·1	211·8	211·7	212·2
ø	131·5	144·0	154·4	164·5	172·6	180·5	187·3	192·4	196·6	212·2	212·6	212·7	
0·46	—	102·0	109·0	115·3	121·1	126·2	130·6	134·0	136·9	146·8	147·2	147·6	147·0
0·46	94·1	101·8	108·6	114·8	120·8	125·7	130·2	133·4	136·5	146·7	146·5	147·2	

Wassergehalte keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit. Mit *NaCl* sind auch Versuche mit grösseren Wasserzusätzen ausgeführt (Tabelle 1).

Der Alkohol in der dritten Versuchsreihe in Tabelle 3 (*NaJ*) war nicht völlig absolut, sondern enthielt 0·026 norm. Wasser, wodurch aber die Leitfähigkeit nicht geändert wurde.

Was die Leitfähigkeiten der drei Halogenwasserstoffsäuren anbelangt, so sind die für Chlorwasserstoff in absolutem und wasserhaltigem Methylalkohol schon in einer früheren Mitteilung veröffentlicht [1]. Der Methylalkohol, der zu den hier mitgeteilten Messungen von Bromwasserstoff benutzt wurde, war stets entweder durch Esterifikation von Phenylessigsäure mit 0·05 norm. *HCl* auf seinen Wassergehalt geprüft, oder es wurde eine vollständige Leitfähigkeitsreihe einer Lösung von Chlorwasserstoff ausgeführt. Eine Anzahl solcher Vergleichsmessungen ist weiter unten mitgeteilt (vgl. Tabelle 5).

Gleichzeitig gebe ich in dieser Tabelle die Leitfähigkeiten von Chlorwasserstoff in den Alkoholen, die zu den Messungen der Leitfähigkeit des Jodwasserstoffs benutzt wurden. Es sind dies die beiden Alkohole mit den Wassergehalten $n = 0$ und $n = 0{\cdot}46$. Letzterer Wassergehalt war reaktionskinetisch bestimmt.

Mit Jodwasserstoff konnten nicht soviel Versuche durchgeführt werden wie mit Bromwasserstoff. Es war nicht leicht, die Jodwasserstofflösungen genügend lange unverändert zu halten. Sehr bald, manchmal schon nach wenigen Minuten trat Gelbfärbung ein. Es konnten nur je zwei Reihen mit dem in Tabelle 5 genannten absoluten Methylalkohol und mit dem 0·46 norm. wasserhaltigen ganz zu Ende geführt werden (Tabelle 6).

B. Leitfähigkeitsmessungen in Äthylalkohol.

Von den drei Natriumhalogeniden ist Chlornatrium schon früher zweimal von meinen Mitarbeitern untersucht worden. Nach der neuen Versuchsreihe ist λ_∞ 46·5 [2], nach der andern 45·9 [3]. Eine neue Versuchsreihe (Tabelle 7) wurde in der Weise ausgeführt, dass 0·1827 g reinstes *NaCl* in einem Liter absoluten Alkohols gelöst wurden, was eine $^1/_{320}$ norm. Lösung gab, die als Anfangskonzentration benutzt wurde. Bei den früheren Bestimmungen wurde Alkohol mit *NaCl* gesättigt, worauf der Salzgehalt durch Chlorbestimmungen festgestellt wurde.

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 121 (1924).
[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 142 (1914).
[3] Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 122 (1921).

Tabelle 7.

Leitfähigkeit von Chlornatrium in absolutem Äthylalkohol.

320	640	1280	2560	λ_∞ 320—1280	λ_∞ 640—2560	λ_∞ Mittel
32·3	35·3	37·5	39·3	46·4	46·1	46·3

Tabelle 8.

Leitfähigkeit von Bromnatrium in absolutem Äthylalkohol.

20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞ 160—640	λ_∞ 320—1280	λ_∞ 640—2560	λ_∞ Mittel
20·9	24·2	27·7	30·8	33·7	36·3	38·3	40·1	45·7	46·1	46·6	
—	24·6	28·1	31·2	34·1	36·7	38·7	40·3	46·1	46·5	46·4	46·3
—	24·6	28·0	31·2	34·0	36·6	38·5	40·1	45·8	46·2	46·1	

Tabelle 9.

Leitfähigkeit von Jodnatrium in absolutem Äthylalkohol.

10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞ 160—640	λ_∞ 320—1280	λ_∞ 640—2560	λ_∞ Mittel
22·4	25·6	28·8	32·1	35·4	38·1	40·5	42·5	44·2	49·2	50·0	50·5	
22·4	25·5	28·8	32·2	35·5	38·3	40·7	42·6	44·4	49·5	49·9	50·7	50·0
22·4	25·5	28·8	32·2	35·5	38·3	40·7	42·6	44·3	49·5	49·9	50·4	

Tabelle 10. Leitfähigkeit von Bromwasserstoff in absolutem und wasserhaltigem Äthylalkohol.

n	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞ 160—640	λ_∞ 320—1280	λ_∞ 640—2560	λ_∞ Mittel
ø	42·2	47·6	52·7	58·1	63·0	67·8	72·6	75·6	78·4	88·9	88·9	88·8	88·9
ø	42·2	47·7	52·9	58·3	63·2	68·0	72·9	75·8	78·8	89·4	89·1	88·8	
0·006	41·2	46·4	51·6	56·8	62·0	66·8	70·6	73·7	75·8	85·2	85·5	84·7	85·1
0·008	41·1	46·3	51·2	55·9	61·1	65·6	69·5	72·1	74·5	83·8	83·2	83·0	83·3
0·058	35·6	38·9	42·8	46·7	50·7	54·2	57·4	59·6	61·4	68·8	68·8	68·2	68·3
0·058	35·6	38·9	42·5	46·5	50·4	54·0	57·0	59·3	61·0	68·2	68·3	67·8	
0·166	30·6	33·6	37·0	40·5	44·0	46·9	49·2	50·7	52·1	58·1	57·2	57·0	57·4
0·166	30·6	33·6	37·1	40·6	44·1	46·9	49·2	50·7	52·1	57·9	57·2	57·0	
0·5	25·7	29·0	32·4	35·7	38·7	41·2	43·4	45·0	46·1	51·4	51·5	50·7	51·2
0·5	25·6	28·9	32·4	35·7	38·7	41·2	43·4	45·0	46·1	51·4	51·5	50·7	
1·0	25·4	28·9	32·2	35·5	38·4	40·7	42·4	43·8	44·6	49·2	49·1	48·4	48·8
1·0	25·4	28·9	32·2	35·4	38·3	40·6	42·3	43·6	44·5	49·1	48·7	48·3	
2·0	27·1	30·6	33·7	36·7	39·5	41·5	42·9	44·1	44·9	48·7	48·5	48·2	48·4
2·0	27·1	30·6	33·6	36·6	39·5	41·5	42·9	44·1	44·8	48·7	48·5	48·0	
3·0	29·6	32·9	36·2	38·9	41·4	43·5	44·8	45·9	46·6	50·6	50·0	49·7	50·1
3·0	29·5	32·8	36·1	38·9	41·4	43·5	44·8	45·9	46·7	50·6	50·0	49·9	

Tabelle 11. Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in den zur Untersuchung von Bromwasserstoff benutzten Alkoholen.

n	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞ 160—640	λ_∞ 320—1280	λ_∞ 640—2560	λ_∞ Mittel
ø	35·1	40·5	46·3	52·8	58·8	65·2	70·2	74·1	76·9	89·6	89·3	88·3	89·1
0·006	34·4	39·5	45·0	51·1	57·1	62·9	67·6	71·3	74·0	85·5	85·6	84·9	85·3
0·008	34·1	38·7	44·0	49·4	54·7	59·9	64·6	68·7	71·5	81·5	83·7	83·3	82·8
0·058	29·9	33·2	37·2	41·6	46·1	50·5	54·1	56·8	58·9	67·7	67·5	67·1	67·4
0·166	25·3	28·8	32·1	36·5	40·4	43·8	46·8	48·9	50·6	57·7	57·6	57·1	57·5
0·5	22·0	25·5	29·2	32·7	36·1	39·1	41·6	43·5	45·1	51·0	51·0	51·1	51·0
1·0	21·8	25·4	28·9	32·3	35·7	38·4	40·5	42·1	43·2	48·7	48·4	47·8	48·3
2·0	23·5	27·2	30·6	34·0	36·9	39·4	41·2	42·7	43·7	48·5	48·3	48·0	48·3
3·0	26·2	29·8	33·3	36·3	39·2	41·5	43·2	44·5	45·4	50·0	49·6	49·2	49·6

Tabelle 12.

Leitfähigkeit von Jodwasserstoff in absolutem und wasserhaltigem Äthylalkohol.

Tabelle 12.

Leitfähigkeit von Jodwasserstoff in absolutem und wasserhaltigem Äthylalkohol.

n	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞			
										160—640	320—1280	640—2560	Mittel
0	47·2	52·8	57·6	62·0	66·8	71·7	76·6	79·6	82·5	93·3	93·0	92·6	93·2
0	47·4	52·6	57·4	62·3	67·0	72·0	76·8	79·8	82·7	93·5	93·2	93·0	
0·05	—	44·1	47·5	50·8	54·2	58·0	61·2	63·7	65·8	73·1	73·5	73·7	73·3
0·05	41·0	44·5	47·7	50·8	54·2	58·0	61·1	63·6	65·7	72·8	73·2	73·5	
0·5	—	32·4	35·7	38·7	41·5	44·1	46·3	48·0	49·4	54·2	54·5	54·7	54·6
0·5	—	32·6	35·8	38·8	41·8	44·4	46·5	48·2	49·6	54·5	54·6	54·9	

Tabelle 13.

Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff in den zur Untersuchung von Jodwasserstoff benutzten Äthylalkoholen.

n	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	λ_∞			
										160—640	320—1280	640—2560	Mittel
0	34·9	40·3	46·1	52·5	58·5	65·1	69·8	73·9	76·8	89·0	88·9	88·7	88·9
0·05	30·4	34·3	38·5	43·2	47·9	52·1	55·8	58·6	60·8	69·4	69·6	69·3	69·4
0·5	21·3	24·8	28·4	32·2	35·3	38·4	41·0	42·9	44·4	50·7	50·5	50·2	50·5

Der Wert für λ_∞, 46·3, liegt in der Mitte der beiden früher gefundenen. In Tabelle 8 und 9 sind die Bestimmungen von *NaBr* und *NaJ* mitgeteilt.

Die Leitfähigkeit des Chlorwasserstoffs in absolutem und wasserhaltigem Äthylalkohol ist schon vor 10 Jahren untersucht und veröffentlicht worden[1]). Wir haben, wie aus Tabelle **11** zu sehen ist, jeden Alkohol, in dem Bromwasserstoff untersucht ist, auch auf die Leitfähigkeit von darin gelöstem Chlorwasserstoff geprüft, um vollkommen vergleichbare Werte zu haben.

Bei den Versuchen mit Jodwasserstoff trat wieder die Schwierigkeit auf, dass sich die Lösungen schnell gelb färbten. Wir versuchten dies zu verhindern, indem wir stundenlang reinen getrockneten Wasserstoff durch den Alkohol leiteten, um diesen von Luft zu befreien, ehe der Jodwasserstoff eingeleitet wurde, doch half dies nur wenig. Wegen der Unbeständigkeit der Lösungen konnten nicht so viele Messungen durchgeführt werden wie mit Bromwasserstoff. Die angewandten Alkoholproben wurden wieder, wie aus Tabelle 13 ersichtlich, mit Chlorwasserstoff geprüft.

C. Diskussion der Leitfähigkeitsversuche.

Aus den Leitfähigkeitsmessungen lässt sich für das erste ersehen, dass das Gesetz von der Unabhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen auch für methyl- und äthylalkoholische Lösungen Gültigkeit hat. Dies zeigen die folgenden Zusammenstellungen der λ_∞ für Chlor- und Bromverbindungen einerseits, Chlor- und Jodverbindungen andererseits, für die zwei Alkohole. Verglichen wurden die Natriumsalze, die wasserfreien Säuren und die Säuren mit gleichen Wasserzusätzen.

Tabelle **14**.
Br—*Cl* in Methylalkohol.

	Na	*H*	*H*, 0·006 H_2O	*H*, 0·06 H_2O	*H*, 0·084 H_2O	*H*, 0·5 H_2O	*H*, 1 H_2O	*H*, 2 H_2O
Br	106·7	206·6	203·2	185·6	180·2	138·9	124·5	115·9
Cl	104·1	202·4	201·5	183·0	177·8	136·5	121·4	113·4
$\varDelta$ =	2·6	2·4	1·7	2·6	2·4	2·4	3·1	2·5

Mittel *Br* — *Cl* = 2·5.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 131 (1914).

Tabelle 15.

J—Cl in Methylalkohol.

	Na	*H*	*H*, 0·46 H_2O
J	111·8	212·2	147·0
Cl	104·1	204.2	138·3
Δ =	7·7	8·0	8·7

Mittel *J* — *Cl* = 8·1.

Tabelle 16.

Br—Cl in Äthylalkohol.

	Na	*H*	*H*, 0·006 H_2O	*H*, 0·008	*H*, *O*, 058 H_2O	*H*, 0·166 H_2O	*H*, 0·5 H_2O	*H*, 1 H_2O	*H*, 2 H_2O	*H*, 3 H_2O
Br	46·3	88·9	85·1	83·3	68·3	57·4	51·0	48·8	48·4	49·6
Cl	46·3	89·1	85·3	82·8	67·4	57·5	51·2	48·3	48·3	50.1
Δ	0·0	— 0·2	— 0·2	+ 0·5	+ 0·9	— 0·1	— 0·2	+ 0·5	+ 0·1	— 0·5

Mittel *Br* — *Cl* = 0.

Tabelle 17.

J—Cl in Äthylalkohol.

	Na	*H*	*H*, 0·05 H_2O	*H*, 0·5 H_2O
J	50·0	93·2	73·3	54.6
Cl	46·3	88·9	69·4	50·5
Δ =	3.7	4·3	3.9	4·1

Mittel *J* — *Cl* = 4·0.

Die Werte für *HCl* und für wasserhaltiges *HCl* wurden den Tabellen 5, 11 und 13 entnommen. Für einige Werte von *HCl* in wasserhaltigem Methylalkohol wurden die in einer früheren Abhandlung[1]) angeführten Zahlen benützt.

Endlich lässt sich die Differenz der Wanderungsgeschwindigkeit der Kationen berechnen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 123 (1924).

Tabelle 18. *H—Na* in Methylalkohol.

	Cl	*Br*	*J*
H	204·2	206·6	212·2
Na	104·1	106·7	111·8
Δ	100·1	99·9	100·4

$H - Na = 100.$

Tabelle 19. *H—Na* in Äthylalkohol.

	Cl	*Br*	*J*
H	89	89	93·2
Na	46·3	46·3	50·0
Δ	42·7	42·7	43·2

$H - Na = 43.$

Die Differenzen zwischen je zwei Ionenarten zeigen sich in beiden Alkoholen genügend konstant, so dass die Gültigkeit des Gesetzes von Kohlrausch in diesen Lösungsmitteln als bewiesen anzusehen ist.

Nimmt man mit Walden[1]) an, dass möglicherweise die Wanderungsgeschwindigkeit von $K^{\cdot}$ und Cl' nicht nur in wässeriger Lösung, sondern auch in anderen Lösungsmitteln dieselbe sei, so lässt sich die unten folgende Tafel der Wanderungsgeschwindigkeiten in Methyl- und Äthylalkohol aufstellen, die natürlich beliebig erweitert werden kann. Ich gehe von λ_∞ für KJ in den beiden Alkoholen aus. In Methylalkohol fand Fischler[2]) 117·4, in Äthylalkohol Walden[3]) 53. Da die Differenz $J—Cl$ gleich 8 bzw. 4 ist, so folgt daraus für KCl 109·4 bzw. 49. Daraus folgt weiter:

In Methylalkohol: $K^{\cdot}$ 54·7, Cl' 54·7, Br' 57·3, J' 62·7, $Na^{\cdot}$ 49·4, $(CH_3OH, H)^{\cdot}$ 149·5, $(H_2O, H)^{\cdot}$ 50·6.

In Äthylalkohol: $K^{\cdot}$ 24·5, Cl' 24·5, Br' 24·5, J' 28·5, $Na^{\cdot}$ 21·8, $(C_2H_5OH, H)^{\cdot}$ 64·5, $(H_2O, H)^{\cdot}$ 21·8.

Natürlich stehen und fallen diese Wanderungsgeschwindigkeiten mit der Richtigkeit der oben gemachten Annahme.

Zum zweiten zeigen die Leitfähigkeitsversuche, dass die herabsetzende Wirkung des Wassers auf λ_∞ dieselbe ist bei allen drei Halogenwasserstoffsäuren und dass sie übereinstimmend mit der Theorie, die

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **113**, 113 (1920).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 127 (1913).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 136 (1905).

ich vor 10 Jahren entwickelt habe, vor sich geht. Ich habe für die Abhängigkeit von λ_∞ vom Wassergehalt des Alkohols die Formel aufgestellt:

$$\Lambda_n = \Lambda_0 - \frac{(u-u')n}{n+r},$$

worin Λ_n das λ_∞ in einem Alkohol von der Wassernormalität n, Λ_0 das λ_∞ in wasserfreiem Alkohol bedeutet. u und u' sind die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen $(C_2H_6O, H)^{\cdot}$ und $(H_2O, H)^{\cdot}$ und r ist die Gleichgewichtskonstante im System Alkohol-Wasserstoffion-Wasser.

Für Methylalkohol habe ich kürzlich die Formel entwickelt

$$\Lambda_n = \Lambda_0 - \frac{98.9\,n}{n+0.235},$$

für Äthylalkohol schon vor 10 Jahren die Formel

$$\Lambda_n = \Lambda_0 - \frac{42.7\,n}{n+0.0583}.$$

Schon die Tatsache, dass, wie oben gezeigt, das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen bei den λ_∞ in wasserhaltigen Alkoholen erfüllt ist, beweist, dass der Ausdruck für Λ_n sich aus Λ_0 und einem Glied, das n und sonst dieselben Konstanten für alle Säuren enthält, zusammensetzen muss. Setzt man für die beiden Alkohole die obigen Konstanten ein und die Werte für Λ_0 für Bromwasserstoff und Jodwasserstoff in Methyl- und Äthylalkohol, so bekommt man in Methylalkohollösung bis $n = 0.5$[1]) und in Äthylalkohol bis $n = 1$ gut stimmende Werte. Für Chlorwasserstoff ist die Gültigkeit obiger Gleichungen schon früher bewiesen worden. In den folgenden Tabellen sind die berechneten und die gefundenen Λ_n für HBr und HJ zusammengestellt.

Tabelle 20. Methylalkohol.

	$HBr.\ \Lambda_n = 206.6 - \frac{98.9\,n}{n+0.235}$					$HJ.\ \Lambda_n = 212.2 - \frac{98.9\,n}{n+0.235}$
$n =$	0.006	0.06	0.084	0.181	0.5	0.46
Λ_n ber.	204.1	185.5	180.5	163.6	139.3	146.7
Λ_n gef.	203.2	185.6	180.2	163.4	138.9	147.0

[1]) Dass in Methylalkohol die Formel eher versagt als bei Äthylalkohol, hängt wohl irgendwie mit dem grossen Einfluss zusammen, den höhere Wasserkonzentrationen auf das λ_∞ von Salzen in Methylalkohol ausüben. Man vgl. die in Tabelle 1 enthaltenen Zahlen für $NaCl$ und die in der Arbeit von H. Goldschmidt und F. Aas mitgeteilten Leitfähigkeiten anderer Salze in wasserhaltigem Methylalkohol.

Tabelle 21.

Äthylalkohol.

	$HBr \cdot \Lambda_n = 89 - \frac{42{\cdot}7\,n}{n + 0{\cdot}0583}$						$HJ.\ \Lambda_n = 93{\cdot}2 - \frac{42{\cdot}7\,n}{n + 0{\cdot}0583}$	
$n =$	0·006	0·008	0·058	0·166	0·5	0·1	0·05	0·5
Λ_n ber.	85·0	83·8	68·3	57·4	50·8	48·6	73·5	55·0
Λ_n gef.	85·1	83·3	67·7	57·4	51·2	48·3	73·3	54·6

Hier sei auch auf das Minimum der $\lambda - V$-Kurven für HCl und HBr in Äthylalkohol aufmerksam gemacht, das bei beiden Kurven an derselben Stelle liegt, nämlich ungefähr bei $n = 2$.

Drittens geht aus den Leitfähigkeitskurven für die drei Halogenwasserstoffsäuren hervor, dass sie nicht wie in wässeriger Lösung gleichartig verlaufen, sondern eine ganz verschiedene Steigung zeigen. Und dies gilt nicht nur für die Säuren, sondern auch für die drei Natriumsalze.

Man sieht dies aus den folgenden Tabellen, in denen die zu den verschiedenen Verdünnungen gehörenden Quotienten $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$, also was man früher den Dissoziationsgrad nannte, aufgeführt sind.

Tabelle 22.

$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ in Methylalkohol.

$v =$	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560
$NaCl$	—	0·592	0·661	0·721	0·773	0·820	0·858	0·887	0·912
$NaBr$	0·547	0·619	0·685	0·741	0·790	0·833	0·867	0·894	0·917
NaJ	0·581	0·650	0·711	0·762	0·809	0·847	0·879	0·903	0·924
HCl	0·572	0·636	0·696	0·750	0·800	0·837	0·874	0·899	0·919
HBr	0·603	0·662	0·714	0·765	0·807	0·845	0·879	0·903	0·923
HJ	0·636	0·678	0·727	0·774	0·814	0·852	0·884	0·907	0·927

Die HCl-Reihe ist aus den früher[1]) veröffentlichten Leitfähigkeitswerten für HCl in Methylalkohol berechnet.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 123 (1924).

Tabelle 23.

$\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ in Äthylalkohol.

$v =$	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560
$NaCl$	—	—	—	—	—	0·698	0·762	0·810	0·849
$NaBr$	—	0·451	0·527	0·603	0·670	0·732	0·788	0·832	0·866
NaJ	0·449	0·513	0·577	0·643	0·709	0·764	0·812	0·852	0·886
HCl	0·393	0·454	0·520	0·592	0·663	0·734	0·791	0·834	0·864
HBr	0·474	0·535	0·593	0·654	0·709	0·763	0·817	0·851	0·883
HJ	0·508	0·565	0·617	0·667	0·718	0·780	0·823	0·855	0·897

Die $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$-Werte der HCl-Reihe sind einer früheren Arbeit entnommen[1], die übrigen sind aus den Mittelwerten der Leitfähigkeiten, die in dieser Abhandlung veröffentlicht sind, berechnet.

Aus diesen Zahlen sieht man folgendes:

1. Die Werte für $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ sind in Methylalkohol durchgehend bedeutend grösser, als in der Äthylreihe, was ja zu erwarten war.

2. Die Werte $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ der Natriumsalze siud durchwegs kleiner, als die der entsprechenden Wasserstoffverbindungen. Dem grösseren Kation entspricht also ein kleineres $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$.

3. $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ zeigt bei den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen das Verhalten, dass es mit zunehmendem Atomgewicht zunimmt. Es besitzt also für die Chlorverbindungen den kleinsten, für die Jodverbindungen den grössten Wert. Um die alte Nomenklatur zu gebrauchen; der Dissoziationsgrad nimmt mit wachsendem Atomgewicht des Anions zu.

Während also in wässerigen Lösungen binärer Elektrolyten $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ im allgemeinen wenig differiert, besonders wenn es sich um analog gebaute Verbindungen handelt, wie die Natriumhalogenide oder Halogenwasserstoffsäuren, zeigen derartige Verbindungen in Methylalkohol und noch mehr in Äthylalkohol eine deutliche Abhängigkeit von der Natur sowohl des Kations, wie des Anions.

Diese Abhängigkeit von $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ von der Natur des betreffenden Elektro-

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 131 (1914).

lyten scheint mir in Widerspruch zu stehen mit der Theorie von Ghosh[1]). Nach dieser ist $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$, der Aktivitätskoeffizient α, abgesehen vom Volumen nur abhängig von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Binäre Elektrolyten, wie die hier untersuchten, sollten daher im selben Lösungsmittel dasselbe α besitzen, was aber nicht der Fall ist.

D. Die katalytische Wirkung der drei Halogenwasserstoffsäuren in methylalkoholischer Lösung.

In einer früheren Arbeit habe ich die katalytische Wirkung des Chlorwasserstoffs bei der Esterbildung in Methylalkohol studiert[2]). Es zeigte sich, dass wie in Äthylalkohol auch in Methylalkohol das unter der Esterbildung entstehende Wasser einen verlangsamenden Einfluss ausübt, so dass die gewöhnliche Gleichung erster Ordnung durch den Reaktionsverlauf nicht befriedigt wird. Hingegen zeigt sich die von mir für die Geschwindigkeit der Esterbildung in alkoholischer Lösung abgeleitete Gleichung

$$k't = (a + n + r) \ln \frac{a}{a - x} - x$$

gerade für Methylalkohol als durchaus ausreichend. n, die Wasserkonzentration kann innerhalb recht weiter Grenzen geändert werden, ebenso auch die Konzentration des katalytisch wirkenden Chlorwasserstoffs. Die Konstante r ist hier immer gleich 0·21 zu setzen. Um von k' zu k zu kommen, der Konstanten der Reaktion erster Ordnung, mit Zehner-Logarithmen gerechnet, hat man k' durch $2{\cdot}3026 \cdot 0{\cdot}21$ zu dividieren. Für Phenylessigsäure, die zu den hier mitgeteilten Versuchen angewandt wurde, ist bei 25° für 0·05 norm. HCl $k' = 1{\cdot}0783$ gefunden, was einem $k = 2{\cdot}23$ entspricht. a, die Konzentration der Phenylessigsäure war immer 0·1 norm. Die Zeiteinheit ist die Stunde. Es wurden Parallelversuche über Veresterung von Phenylessigsäure mit demselben Methylalkohol, mit denselben Halogenwasserstoffkonzentrationen HCl und HBr vorgenommen: Der Wassergehalt n desselben ergab sich mit Hilfe obiger Formel aus der Veresterungsgeschwindigkeit mit HCl.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 211 (1920).

[2]) H. Goldschmidt u. A. Thuesen, Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 31 (1912).

Tabelle 24. $n = Ø$. $c = 0{\cdot}05$.

t	HCl				HBr			
	$a - x$	k'	$a - x$	k'	$a - x$	k'	$a - x$	k'
0·05	7·85	1·071	7·80	1·102	7·80	1·102	7·85	1·071
0·15	5·05	1·082	5·05	1·082	5·00	1·100	5·05	1·082
0·25	3·40	1·074	3·35	1·086	3·30	1·107	3·35	1·086
0·35	2·35	1·066	2·30	1·082	2·25	1·100	2·30	1·082
		1·072		1·088		1·102		1·080

$k_{HCl} = 2{\cdot}233$ $\qquad$ $k_{HBr} = 2{\cdot}256$

Die weiteren Versuchsreihen mit Phenylessigsäure sollen nicht in extenso aufgeführt werden. Ich gebe in Tabelle 25 eine Zusammenstellung der k-Werte, wie sie bei verschiedenen Konzentrationen von c und n für Chlorwasserstoff einerseits, Bromwasserstoff andererseits erzielt wurden.

Tabelle 25.

k-Werte der Phenylessigsäure nach der Formel

$$k = \frac{\left[(a + r + n)\ln\frac{a}{a - x} - x\right]}{t \cdot 2{\cdot}3026\, r}.$$

c	n	k_{HCl}	k_{HBr}
0·05	0·006	2·22	2·24
0·05	0·05	2·23	2·26
0·05	0·06	2·23	2·22
0·05	0·084	2·24	2·24
0·05	0·181	2·23	2·23
0·05	0·5	2·24	2·27
0·05	1·0	2·21	2·21
0·01	Ø	0·445	0·451
0·002	Ø	0·0943	0·0937

Eine Reihe Versuche mit Benzoesäure gaben folgende Resultate, wobei die Werte für k bei $n = 1$ und 2 die direkt nach der Gleichung für Reaktionen erster Ordnung berechnet sind.

Tabelle 26.

Veresterung der Benzoesäure ($a = 0{\cdot}1$) mit HCl und HBr.

c	n	k_{HCl}	k_{HBr}
0·1	Ø	0·0323	0·0325
0·05	Ø	0·0156	0·0156
0·1	1·0	0·00453	0·00467
0·1	2·0	0·00203	0·00213

Die katalytische Wirkung des Jodwasserstoff wurde nur an Phenylessigsäure geprüft. Reihen mit kleineren HJ-Konzentrationen als 0·01 und mit grösseren n-Werten konnten nicht untersucht werden, da die grosse Zersetzbarkeit des HJ Versuche von längerer Zeitdauer sehr erschwerte. Wo in der folgenden Tabelle die k_{HCl}-Werte fehlen, ist der Alkohol auf andere Weise auf seinen Wassergehalt untersucht.

Tabelle 27.
Veresterung von Phenylessigsäure mit HJ.

c	n	k_{HCl}	k_{HJ}
0·05	0	—	2·23
0·05	0	—	2·23
0·01	0	—	0·447
0·01	0	—	0·449
0·05	0·19	2·26	2·24
0·05	0·46	2·24	2·24

E. Die katalytische Wirkung der drei Halogenwasserstoffsäuren in äthylalkoholischer Lösung.

Die Esterbildung in Äthylalkohol mit Hilfe von Bromwasserstoff als Katalysator wurde an Phenylessigsäure, Essigsäure und Propionsäure untersucht. Die entsprechenden Geschwindigkeitsmessungen mit HCl als Katalysator waren zum grössten Teil schon früher ausgeführt und sind zum Teil schon veröffentlicht. Nur in einigen wenigen Fällen wurden Parallelversuche mit HCl neu angestellt. Zur Berechnung der Versuche wurde wieder die Formel

$$k = \frac{(a + r + n) \ln \frac{a}{a - x} - x}{t \cdot 2{\cdot}3026\, r}$$

angewandt. Bei Äthylalkohol kommt man nicht mit einem Wert für r aus, sondern muss diese Konstante verschieden wählen für verschiedene Werte von c, der Konzentration des Katalysators. Für $c = 0{\cdot}1$ wurde für r 0·15 eingesetzt, für $c = 0{\cdot}01$ dagegen 0·08 [1]. Bei den Versuchen mit $n = 1{\cdot}0$ wurde als Konstante die direkt nach der Gleichung für Reaktionen erster Ordnung berechnete genommen, wie dies bei den Benzoesäureversuchen in Methylalkohol der Fall war. Ich gebe wieder die ersten Versuchsreihen vollständig, von den späteren nur die endlichen k-Werte.

[1] H. Goldschmidt, Zeitschr. f. physik. Chemie 94, 233 (1920).

Tabelle 28.

Phenylessigsäure = 0·1. c = 0·1. n = ø.

t	HCl		HBr			
	$a-x$	k'	$a-x$	k'	$a-x$	k'
0·1	8·15	0·326	8·15	0·326	8·15	0·326
0·25	6·15	0·332	6·15	0·332	6·15	0·332
0·50	4·10	0·328	4·10	0·328	4·10	0·328
0·9	2·30	0·323	2·25	0·328	2·25	0·328
	Mittel:	0·327		0·328		0·328
	k_{HCl} = 0·947		k_{HBr} = 0·950			

Dieser Wert ist etwas höher, als der früher[1]) angegebene (0·924), doch zeigen sowohl HCl als auch HBr denselben Wert.

Tabelle 29.

Phenylessigsäure = 0·1.

c	n	k_{HCl}	k_{HBr}
0·1	0·1	0·961[1])	0·944
0·1	0·2	0·935[2])	0·940
0·01	ø	0·112[3])	0·107
0·01	0·1	—	0·106
0·1	1·0	0·0939[4])	0·0929

Tabelle 30.

Versuche mit Essigsäure = 0·1.

c	n	k_{HCl}	k_{HBr}
0·1	ø	2·31[5])	2·30
0·1	0·1	2·32[5])	2·30
0·1	0·2	2·27[5])	2·23
0·01	ø	0·267[6])	0·268
0·01	0·1	—	0·270
0·1	1·0	0·220[7])	0·225

1) Loc. cit.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 741 (1907).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 233 (1920).

4) Früher wurde derselbe Wert gefunden (unveröffentlichter Versuch).

5) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 744 (1907).

6) Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 233 (1920).

7) Unveröffentlichter Versuch von 1909.

Tabelle 31.
Versuche mit Propionsäure = 0·1.

c	n	k_{HCl}	H_{HBr}
0·1	0	1·635[1]	1·630
0·1	0·1	1·59[2]	1·633
0·1	0·2	1·53[2]	1·56
0·01	0	—	0·193
0·01	0·1	—	0·193

Mit Jodwasserstoff wurden die folgenden Versuche über Veresterung der Phenylessigsäure ausgeführt.

Tabelle 32.
Versuche mit Phenylessigsäure mit HJ als Katalysator.

c	n	k_{HCl}	H_{HBr}
0·1	0	—	0·946
0·05	0	—	0·484
0·1	0·05	0·926	0·932

F. Diskussion der reaktionskinetischen Resultate.

Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstanten, wie sie mit den drei Halogenwasserstoffsäuren als Katalysatoren erzielt sind, so findet man sowohl bei den Methylalkohol-, wie bei den Äthylalkoholversuchen, dass mit gleichen Katalysatorkonzentrationen, gleichgültig welche von den drei Säuren angewandt wird, dieselben Geschwindigkeitskonstanten auftreten. Dies gilt sowohl für Versuche in den wasserfreien Alkoholen, wie in den wasserhaltigen. Die kleinen beobachteten Differenzen liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Während also die drei Säuren verschiedene $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ zeigen, sind sie in ihrer katalytischen Wirkung gleichartig. Nimmt man als reagierenden Stoff bei der Esterbildung das Komplexion (Alkohol, $H^{\cdot}$) an, so folgt daraus, dass die Konzentration dieses Komplexions dieselbe sein muss, welcher der drei Halogenwasserstoffe auch als Katalysator angewandt wird. Der Dissoziationsgrad der drei Säuren muss also derselbe sein und der Quotient $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$, der ja bei den drei Säuren ungleich ist, kann in Übereinstimmung mit den neuen Theorien der elektrolytischen Dissoziation nicht mehr als Ausdruck

[1] Dieser Wert für Propionsäure ist neu bestimmt. Früher wurde 1·63 gefunden, später 1·53. 1·63 ist also offenbar der richtige Wert.

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 744 (1907).

für den Dissoziationsgrad angesehen werden. Die von mir früher vertretene Ansicht[1], dass sich die Geschwindigkeitskonstante aus zwei Grössen zusammensetzt, wovon die eine der Reaktion mit dem gleich $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} c$ gesetzten dissoziiertem Anteil, die andere der Reaktion mit dem undissoziierten $\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right) c$ entspricht, ist nach den Resultaten der hier mitgeteilten Leitfähigkeitsbestimmungen sehr unwahrscheinlich geworden, da sie nur unter der Annahme von recht gezwungenen Hilfshypothesen aufrecht zu halten wäre. Dass übrigens auch bei schwachen Säuren eine deutliche katalytische Wirkung des (richtig berechneten) nicht dissoziierten Anteils zu verwerfen sei, soll damit nicht gesagt sein. Ich habe nicht nur bei den Versuchen in Alkoholen, sondern auch bei aminolytischen Vorgängen Beobachtungen gemacht, die vielleicht auf eine Wirkung des nicht dissoziierten Anteils hindeuten.

Die negativ katalytische Wirkung von Wasserzusätzen ist gleichfalls dieselbe bei allen drei Katalysatorsäuren, wie aus den einzelnen Versuchsreihen hervorgeht. Die Grösse r ist unter sonst gleichen Verhältnissen dieselbe, gleichgültig welcher Katalysator zur Anwendung kommt.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Katalysators ist, soweit Untersuchungen vorliegen, dieselbe bei allen drei Säuren. Am eingehendsten ist dies bei HCl und HBr untersucht, wo sich weder in den Methyl- noch in den Äthylreihen merkliche Unterschiede zeigen. In Methylalkohol zeigen die die Werte k_{HCl} bzw. k_{HBr} bei der Verdünnung von $c = 0{\cdot}05$ zu $0{\cdot}01$, also auf ein Fünftel, keinerlei Abweichung von der Proportionalität. Bei der Verdünnung auf $c = 0{\cdot}002$, also auf den fünfundzwanzigsten Teil, ist hingegen $k_{0{\cdot}002}$ grösser als der fünfundzwanzigste Teil von $k_{0{\cdot}05}$. Man kommt durch Multiplikation von $k_{0{\cdot}002}$ (0·094) mit 25 zu 2·35 statt 2·23 bzw. 2·25, wie mit $c = 0{\cdot}05$ ohne Wasserzusatz gefunden wurde. Man kann daher wohl annehmen, dass die Halogenwasserstoffe in Methylalkohol zwar sehr weitgehend dissoziiert sind, aber vollständig ist die Dissoziation selbst bei $c = 0{\cdot}01$ noch nicht.

Noch vielmehr zeigt sich dies bei Äthylalkohol. Ich habe schon früher darauf hingewiesen, dass die reaktionskinetischen Versuche in Äthylalkohol eine unvollständige Dissoziation von HCl anzunehmen zwingen, indem die k-Werte bei Verdünnung des Katalysators langsamer abnehmen, als der Proportionalität entspricht. Dies geht auch aus den neuen Versuchen sowohl mit HCl wie auch mit HBr hervor.

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 233 (1920).

Nehmen wir z. B. die Veresterung von Phenylessigsäure mit *HBr*, so finden wir bei $c = 0{\cdot}01$ $k = 0{\cdot}107$, der zehnfache Wert ist 1·07, während 0·944 für $c = 0{\cdot}1$ gefunden wurde. Ähnliches zeigen die Versuche mit Essigsäure und Propionsäure.

Nach der alten Anschauung war dieser Gang in den Geschwindigkeitskonstanten selbstverständlich, da ja der Dissoziationsgrad durch $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ dargestellt wurde, welche Grösse in derselben Richtung variiert. Nach den neueren Anschauungen aber sollen starke Elektrolyten, wie z. B. die Halogenwasserstoffe, in Lösung völlig dissoziiert sein, und dies trifft, wie aus den obigen Versuchen hervorgeht, nicht zu. Man muss daher bei Lösungen dieser Stoffe in Methylalkohol und noch mehr in Äthylalkohol annehmen, dass bei endlichen Konzentrationen ein, wenn auch kleiner Teil in undissoziiertem Zustand vorhanden ist[1].

Zusammenfassung.

1. Die Leitfähigkeiten von *NaCl*, *NaBr* und *NaJ* einerseits, *HCl*, *HBr* und *HJ* andererseits in Methyl- und Äthylalkohol wurden bei 25° untersucht.

2. Der Verlauf der λ-V-Kurven dieser Verbindungen ist sowohl in Methyl- wie in Äthylalkohol verschieden. *NaCl* zeigt die steilste, *HJ* die flachste λ-V-Kurve.

3. Kohlrauschs Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen konnte für Lösungen in den beiden Alkoholen bestätigt werden.

4. Der Einfluss des Wassers auf das λ_∞ von *HCl*, *HBr* und *HJ* ist derselbe.

5. Gleich konzentrierte Lösungen der drei Säuren katalysieren die Esterbildung in Methyl- und Äthylalkohol in gleichem Grade.

6. Die reaktionskinetischen Versuche deuten darauf, dass die drei Halogenwasserstoffsäuren in Lösungen endlicher Konzentration in den beiden Alkoholen zwar sehr weitgehend, aber doch nicht völlig dissoziiert sind, was besonders bei den äthylalkolischen Lösungen ersichtlich ist.

Die Kosten dieser Untersuchung wurden durch eine Dotation aus „Statens videnskabelige Forskningsfond“ gedeckt, wofür ich meinen besten Dank sage.

[1] Ich verweise auf die Abhandlung von E. Schreiner, Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 419 (1924).

Kristiania, Chemisches Universitätslaboratorium.
Juli 1923.

Über rein elektrische Stickoxydbildung.

Von

Georg-Maria Schwab und Siegmund Loeb.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 9. 24.)

Einleitung.

Die Untersuchungen von Nernst[1]) und Jellinek[2]) sowie Muthmann und Hofer[3]) und anderen haben bekanntlich die Anwendbarkeit der chemischen Thermodynamik auf die Bildung von Stickoxyd im Flammenbogen ergeben. Für eine rein thermische Reaktion musste nun auch in allen Mischungsverhältnissen der Ausgangsgase das Massenwirkungsgesetz gelten. Le Blanc und Niiranen[4]) sowie Grau und Russ[5]) bestätigten für ihre Entladungen diese Forderung in der Tat.

Dass die Anwendbarkeit der thermischen Betrachtungsweise in gewissen Bereichen (kleine NO-Konzentration) noch nicht entscheidend für den Charakter der Reaktion ist, haben klar zuerst Haber und Koenig[6]) ausgesprochen. In der Entladungszone durchdringen sich nach ihrer Auffassung sozusagen zwei Gase, eines mittlerer Temperatur, dessen Energieverteilung eine Maxwellsche ist, und das „Ionengas", dessen Energieverteilung anders ist, dessen Gesamtenergie aber viel höheren Temperaturen entspricht. Da ein Übergang aus dem Ionengas in das Maxwellsche unter Entropievermehrung erfolgt, kann das stationäre Gleichgewicht im Ionengas auf Kosten der ständig zugeführten

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **49**, 213 (1906).
2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **49**, 229 (1906).
3) Ber. **36**, 438 (1903).
4) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 297 (1907).
5) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 573 (1907).
6) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 725 (1907).

freien Energie bei höheren Konzentrationen des endothermen Produkts liegen, als der Maxwell-Boltzmannschen Temperatur des Gesamtgases entspricht. Nimmt man übrigens, wie dies Briner[1]) tut, noch die Dissoziation des Sauerstoffs und Stickstoffs in die Atome hinzu, so können die elektrisch erreichten Konzentrationen über den thermisch überhaupt erreichbaren liegen. In heissen Lichtbögen, in denen die Verschiebungsgeschwindigkeit des Gleichgewichts beträchtlich ist, wird man jedoch nicht diese hohen, sondern die geringeren thermischen Konzentrationen der Gastemperatur ausfrieren, und dann ist die thermische Betrachtungsweise anwendbar. In kalten Bögen, wo die „Abschreckung" schon beim Übertritt des Moleküls aus dem Ionengas in das Maxwell-Boltzmannsche Gas erfolgt, konnten jedoch Haber und Koenig höhere Konzentrationen fassen, für die weder Massenwirkungsgesetz noch Reaktionsisochore Geltung hatten.

Damit war die Frage nach dem Reaktionsmechanismus im Ionengas aufgerollt, über den freilich damals noch nichts ausgesagt werden konnte. Dass die Feldenergie zum Zwecke des chemischen Umsatzes zunächst in potentielle Energie irgendwie „aktivierter" molekularer Gebilde übergehen muss, haben Haber und Koenig bereits erkannt, als sie die Träger der Reaktion in den Gasionen vermuteten. Strong[2]) versuchte nun z. B., Reaktionsgleichungen aus allen Kombinationen von Ionen des Stickstoffs und Sauerstoffs aufzustellen, die sich bei der Thomsonschen Kanalstrahlanalyse auffinden lassen. Versuche Briners[3]), einen Zusammenhang zwischen Gleichgewichtsdruck und Ionisation (Leitfähigkeit) zu ermitteln, führten zu keinem Resultat. Seine Folgerung, die thermische Wirkung in den Vordergrund zu stellen, ist jedoch nicht zwingend, da die moderne Atomtheorie ja noch andere energiereichere Molekül- und Atomzustände kennt, als die durch völlige Abspaltung des Elektrons geladenen Ionen.

Die Erfahrungen der Photochemie zeigen, dass solche „angeregten" Moleküle oder Atome tatsächlich gesteigerte chemische Reaktionsfähigkeit besitzen. Wo man die Mindestgeschwindigkeit kennt, die Elektronen besitzen müssen, um solche angeregten Zustände zu erzeugen, bietet die Messung der Mindestgeschwindigkeit, die Umsatz bewirkt, ein Mittel, die Natur des oder der betreffenden aktivierten Reaktionsträger zu bestimmen. Diesen Weg hat zuerst Buch Andersen[4]) an der Ammoniak-

[1]) Compt. rend. **155**, 1149 (1913).
[2]) Amer. Chem. Journ. **50**, 204 (1913).
[3]) Journ. Chim. Phys. **13**, 18 (1915).
[4]) Zeitschr. f. Physik **11**, 53 (1922).

bildung eingeschlagen, wo sich die Ionisierungsspannung des Stickstoffs als notwendige und ausreichende Bedingung herausstellte. Da diese Ionisierungsspannung und die des Wasserstoffs unmittelbar benachbart liegen, war eine direkte Unterscheidung unmöglich, und die Entscheidung über die aktivierte Komponente musste durch Variation des Mischungsverhältnisses gesucht werden.

Versuche, die der eine von uns in derselben Richtung an Stickstoff-Sauerstoffmischungen anstellte, führten nicht zum Ziele. Wie bereits bekannt[1]), sind die Elektronenströme in Sauerstoff und daher auch in sauerstoffhaltigen Gasmischungen extrem klein, da Sauerstoff wegen seiner hohen Elektronenaffinität sofort negative Molekülionen geringer Beweglichkeit bildet[2]). Da die Stickoxydbildung ohne Änderung der Molekülzahl verläuft, konnte nun nicht auf einen manometrischen, sondern musste auf einen chemisch-analytischen Effekt hingearbeitet werden. Dieser aber war, eben wegen der geringen Stromstärken, nicht in vernünftigen Zeiten erreichbar. Es ist übrigens zu vermuten, dass beim Stoss negativer Molekülionen nicht in gleicher Weise, wie bei Elektronenstössen, sich eindeutig erkennbare kritische Spannungen ergeben werden. Vielmehr dürften hier ähnliche Überlegungen anwendbar sein, wie sie Franck[3]) für positive Ionen anstellt. Beobachtungen über die Lichtanregung in Argon oder Stickstoff mit und ohne Sauerstoffzusatz scheinen dies zu bestätigen.

Diese Beobachtungen beschränken das Studium der elektro-chemischen Stickoxydbildung auf das Gebiet des Lichtbogens, wo erheblichere Energien verfügbar sind. Nachdem hier Haber und Koenig die Nichtanwendbarkeit der Thermodynamik bewiesen haben, suchten wir in vorliegender Arbeit darüber hinaus nach den tatsächlich geltenden Gesetzmässigkeiten.

Versuchsanordnung.

Es war für unseren Zweck nötig, einen mit Sicherheit „kalten" Lichtbogen zu erhalten, d. h. einen solchen, in dem nicht nur die thermodynamische Stickoxydkonzentration vernachlässigbar ist, sondern auch die Zerfallsgeschwindigkeit elektrisch gebildeten Stickoxyds. Wir glauben dieses Ziel erreicht zu haben, einmal durch die Anwendung geringer Drucke — durchschnittlich 6 mm Quecksilber — andererseits durch Verwendung von Oxydkathoden, die erlauben, eine recht beträchtliche

[1]) Siehe z. B.: F. M. Bishop, Phys. Rev. **10**, 244 (1917).
[2]) L. B. Loeb, Phil. Mag. **43**, 229 (1922).
[3]) Zeitschr. f. Physik **25**, 312 (1924).

Zahl von Trägern im Gase zu erzeugen, ohne wenigstens die Anode, an der die Gase abgesaugt wurden, nennenswert zu erhitzen. Das Arbeiten mit Gleichstrom hat den weiteren Vorteil, die Verhältnisse insofern zu vereinfachen, als über die Grösse des Wechsels der Energiedichte im Wechselstrombogen und seine Folgen nur wenig bekannt ist. Es kann also angenommen werden, dass in der Entladungsbahn im wesentlichen der elektrische Effekt studiert wurde.

Die verwendete Apparatur ist aus Fig. 1 ersichtlich. In einem Gasometer A wurde über Wasser das zu untersuchende Gasgemisch aus Bombengasen, die sauerstoffreichen Gemische aus stickstofffreiem Elektrolytsauerstoff durch Luftzusatz, hergestellt. In einem Trocken-

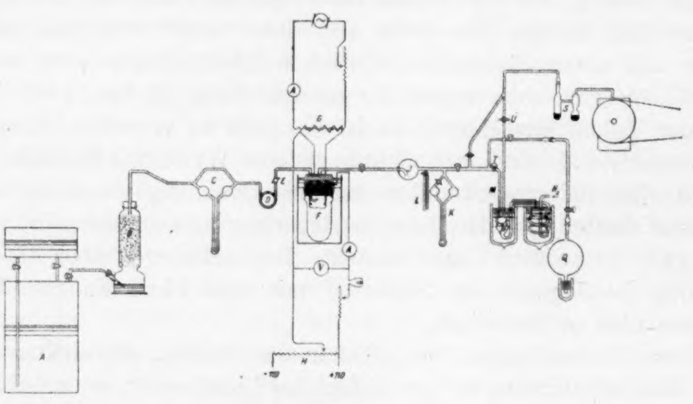


Fig. 1.

turm B über Natronkalk von Kohlensäure und Wasser befreit, passierte das Gas einen Riesenfeldschen Strömungsmesser C ($1 \frac{l}{h} = 2{\cdot}18$ cm Niveaudifferenz), eine druckreduzierende Glaskapillare D und trat durch einen Regulierhahn E, der durch das kleine verbleibende Druckgefälle die Strömungsgeschwindigkeit genau zu regulieren erlaubte, in die Entladungsröhre F ein, die in einem Wasserbade hing. Ihr oberer Teil (Fig. 2) bestand aus einem wassergekühlten Messingschliff a, der als Anode diente. Sämtliche Zuleitungen führten, in einen Piceinblock c vakuumdicht eingegossen, durch a hindurch, so dass Abnehmen der gläsernen Schliffkappe b ohne weitere Änderung das Innere der Röhre zugänglich machte. Durch d trat das Gas aus der auf die Absaugeöffnung e gerichteten umgebogenen Spitze ein. Auf diese Weise muss alles abgesaugte Gas die Entladungszone passiert haben, ohne doch in

der Hauptmasse die heisse Kathode zu berühren. Eine kleine Kupferspitze *f* in *e* diente dazu, den Bogen, falls er an falscher Stelle auf der Anode ansprang, durch vorübergehende Druckerhöhung in die Mitte zu dirigieren. *g*, die Zuleitungen zur Kathode, waren durch *a* isoliert durchgeführte starke Kupferdrähte und trugen in Klemmschrauben zwei Nickeldrähte, zwischen denen die Kathode *h* selbst hart eingelötet war. Die Klemmschrauben erlaubten eine bequeme Auswechselung. Die Beobachtung Buch Andersens, dass Oxydkathoden in seinen Gasen nicht haltbar waren, galt bei den hier verwendeten Drucken a fortiori (lokale Überhitzung durch Ionenbombardement), jedoch gelang es nach mühsamen Versuchen, aus Platinfolien von etwa $25 \cdot 2 \cdot 0{\cdot}05$ mm³ geeignete Kathoden herzustellen. In den späteren Versuchen wurden Iridiumkathoden aus Streifen von $1 \cdot 25 \cdot 0{\cdot}05$ mm³ verwendet, die eine höhere Erhitzung vertrugen, jedoch den Nachteil hatten, nach einigen Versuchen, wahrscheinlich infolge von Rekristallisation, brüchig zu werden. Die Herstellung gleichmässiger Oxydüberzüge, die in unserem Falle wegen der Gefahr des selbsttätigen Aufschaukelns der Temperatur heisserer Stellen besonders wichtig war, gelang nach einem Verfahren, das wir der Liebenswürdigkeit und langen Erfahrung von Herrn Dr. Spanner im hiesigen Physikalischen Institut verdanken. Die Heizung der Kathoden erfolgte durch 50periodigen Wechselstrom, der im Primärkreis gemessen und reguliert wurde (siehe Fig. 1) und dann bei *G* von 220 Volt auf niedrige Spannung heruntertransformiert wurde. Die Betriebsspannung der Röhre wurde über einen Spannungsteiler *H* dem städtischen Netz entnommen. Vor der Röhre lag ein Regulierwiderstand und eine Glühlampe. Ein Amperemeter von 0·01 Ampere/Skalenteil und ein Voltmeter von 2·5 Volt/Skalenteil massen die elektrischen Faktoren. Die Reaktionsprodukte gingen durch eine Kugel *I* von etwa 100 ccm Inhalt, um dem gebildeten Stickoxyd Zeit zu lassen, wenigstens teilweise in NO_2 überzugehen, was die Analyse

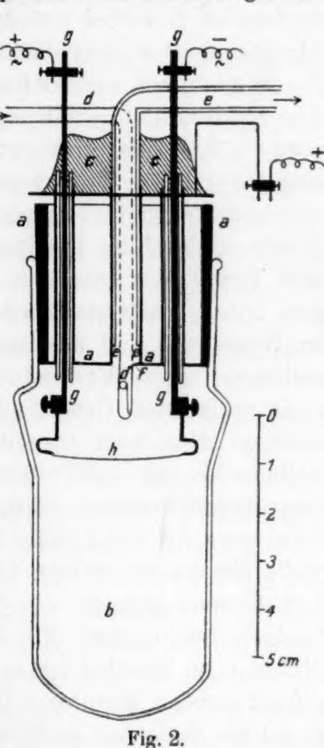


Fig. 2.

erleichterte. Bodenstein[1]) hat die Bildungsgeschwindigkeit von NO_2 aus Stickoxyd und Sauerstoff untersucht; bei den im ungünstigsten Falle vorliegenden Verhältnissen, bei Annahme von grossen Strömungsgeschwindigkeiten und kleinen NO-Konzentrationen, würden etwa 0·3 % des NO in NO_2 übergeführt worden sein. An einem Paraffinöl-Vakuummanometer K, das im Prinzip dem Bodensteinschen Bromnaphthalinmanometer entsprach, und einem verkürzten Quecksilbermanometer L vorbei trat das Gas in die Analyseneinrichtung ein. Die Analyse eines stickoxydhaltigen strömenden Gases unter so niedrigen Drucken ist nach unserer Kenntnis nach keiner Methode durch chemische Absorptionsmittel ausführbar. Wir arbeiteten daher so, dass wir bei etwa — 200° die Stickoxyde ausfroren, wie übrigens bereits Briner und Naville[2]). Sie wurden also in ein U-Rohr M geleitet, das in gekühlte flüssige Luft getaucht wurde. Die Luft wurde nach F. Borns[3]) Vorgange durch in flüssiger Luft vorgekühltes Wasserstoffgas auf die tiefe Temperatur gebracht. Da ein merklicher Effekt hierbei erst bei sehr hohen Wasserstoffgeschwindigkeiten und daher grossem Verbrauch an Wasserstoff und flüssiger Luft eintrat, wurde das Verfahren dahin verbessert, dass Wasserstoff in ganz kleinen Bläschen aus der nach oben gerichteten Grundfläche eines mit Watte gefüllten Trichters P aufstieg. Man kam so mit verhältnismässig wenig Wasserstoff ohne weiteres bis auf — 202° herab. Die Temperaturen wurden mit F. Borns Argondampfdruckthermometer gemessen. — Dem Sauerstoffwerk Borsigwalde der Linde-A.-G. für Luftverflüssigung sei an dieser Stelle für die freundliche Überlassung der benötigten Mengen flüssiger Luft bestens gedankt. — Nach Messungen von Goldschmidt[4]) im hiesigen Institut hat NO bei — 200° einen Dampfdruck von etwa 0·03 mm, so dass bei 5 mm Gesamtdruck höchstens 0·6 % NO zu wenig gefasst werden konnten. Überdies fanden wir den grössten Teil des Gases als N_2O_3 vor, so dass wahrscheinlich noch Dampfdruckerniedrigungen durch Auftreten von Mischkristallen NO — N_2O_3 bewirkt wurden. Das Kondensat wurde sodann in das Analysengefäss Q umsublimiert, dessen unterer Ansatz dabei mit gewöhnlicher flüssiger Luft gekühlt wurde. Nachdem es dort nach Abschluss verdampft war, wurde ein gemessenes Volumen $^1/_{10}$ norm. $NaOH$ und Luft zugelassen, einige Zeit geschüttelt und dann die Lösung in einen Messkolben von 250 ccm

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 183 (1918).
[2]) Helv. chim. acta **2**, 348 (1918).
[3]) Ann. d. Physik **69**, 486 (1922).
[4]) Zeitschr. f. Physik **20**, 159 (1923).

hinübergespült. Diese Methode gestattete, jeden Versuch mehrmals zu titrieren, indem mehrmals je 25 ccm dem Messkolben entnommen und mit $^1/_{100}$ norm. HCl zurücktitriert wurden. NO war nun in NO_2 übergegangen und dieses als Gemisch von HNO_3 und HNO_2 gelöst, so dass jedem titrierten H-Ion ein Molekül NO entsprach. Während der Versuche strömte das stickoxydbefreite Abgas aus M durch einen Regulierhahn U für den Gesamtdruck, ein Volmeraggregat S und eine Ölkapselpumpe in Freie.

Bei Beginn eines Versnches wurde nun zunächst im Hochvakuum durch Anlegen einer Spannung von etwa 100 Volt an die glühende Kathode gezündet. Ein hellblaues Leuchten, dessen Spektrum wenig charakteristische Banden aufwies, erfüllte sodann die ganze Röhre. Nun wurde vorsichtig der Gasstrom durch Öffnen von E angestellt. Dabei zog sich die Entladung auf immer kleineren Raum zusammen, um schliesslich bei etwa 6 mm Druck nur noch das Gebiet von h bis a in Fig. 2 gleichmässig auszufüllen. Der obere Teil der Entladung, der bis in die Röhre e hineinreichte, war dabei rötlicher als die mehr blaue Umgebung der Kathode. Die Entladung wies das Bandenspektrum des Stickstoffs auf. Nachdem die elektrischen Faktoren auf die gewünschten Werte eingestellt waren (bei gegebener Kathodendimension stellen Stromstärke und Spannung zwei abhängige Variable dar, so dass Konstanthalten der einen, in diesen Versuchen der Stromstärke, in einer Versuchsreihe bei wechselnder Kathode oder Kathodentemperatur grössere Schwankungen der anderen bedingt, vgl. Tabellen), wurde die Messung eingeleitet. Das U-Rohr M wurde durch die beiden Hähne T, U von der übrigen Apparatur abgesperrt, und das Gasgemisch strömte dann durch ein Verbindungsrohr direkt in die Volmerpumpe. Vor Beginn des Versuches wurde M in das Dewargefäss mit Luft getaucht. Bei Beginn wurde dann die direkte Verbindung zur Volmerpumpe unterbrochen, die beiden Hähne des U-Rohres geöffnet, so dass alles Gas jetzt durch das gekühlte Rohr strömen musste. Nach etwa 10 Minuten wurde der Versuch abgebrochen und das Kondensat analysiert.

Versuchsergebnisse.

In Tabelle 1—3 sind die Versuche mit Luft bzw. einem hälftigen Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff bzw. 80% Sauerstoff mit 20% Stickstoff aufgezeichnet. Da, wie die Versuche mit den verschiedenen Gemischen ergaben, die Bildungsgeschwindigkeit vom Mischungsverhältniss in weitem Masse unabhängig war, wurden dann Versuche

Tabelle 1. Luft.

Nr.	Abstand (mm)	Ausfrier-temperatur (in Grad)	Stromstärke (Amp.)	Spannung (Volt)	Gasdruck (mm)	Strömungs-geschw. $\left(\frac{l}{h}\right)$	Versuchs-dauer (Min.)	Angew. Millimol $NaOH$	Rücktitr. Millimol HCl	Millimol NO	NO (ccm)	Gesamtgas (ccm)	NO %	$\frac{HNO_3}{KWSt}$ (in Gramm)
6	18	— 194·5	0·21	66	5·66	0·30	10	0·744	0·645	0·099	2·38	55	4·76	2·71
7	18	— 198·3	0·21	62	5·70	0·35	10	0·744	0·230	0·121	2·91	60	4·97	3·5
1	18	— 196·0	0·26	81	5·0	0·62	10	1·117	0·993	0·124	2·98	100	2·88	2·1
2	18	— 195·0	0·26	73	5·3	0·63	10	1·117	1·020	0·097	2·33	100	2·22	2·0
5	18	— 195·2	0·21	62·5	6·0	1·0	10	0·744	0·610	0·134	3·21	180	1·93	3·82
3	18	— 192·5	0·21	66	5·75	1·1	10	0·744	0·691	0·053	1·27	175	0·76	0·68
4	18	— 193·5	0·21	65	5·80	1·1	5	0·744	0·650	0·074	1·78	87·5	1·95	4·1
8	18	— 196·3	0·21	66	6·15	2·0	10	0·744	0·590	0·154	3·70	350	1·11	4·18
10	18	— 198·0	0·21	77·5	5·75	2·0	10	0·744	0·557	0·187	4·48	350	1·35	4·32
9	18	— 197·2	0·21	60·5	5·80	2·1	8	0·744	0·691	0·053	1·27	280	0·485	1·90
11	18	— 198·7	0·21	94	9·80	3·0	10	0·744	0·497	0·247	5·93	500	1·19	4·66
12	18	— 198·1	0·21	77	8·75	3·5	10	0·738	0·558	0·180	4·32	580	0·74	4·1

Tabelle 2. 50 % Stickstoff, 50 % Sauerstoff.

Nr.	Abstand (mm)	Ausfrier-temperatur (in Grad)	Stromstärke (Amp.)	Spannung (Volt)	Gasdruck (mm)	Strömungs-geschw. $\left(\frac{l}{h}\right)$	Versuchs-dauer (Min.)	Angew. Millimol $NaOH$	Rücktitr. Millimol HCl	Millimol NO	NO (ccm)	Gesamtgas (ccm)	NO %	$\frac{HNO_3}{KWSt}$ (in Gramm)
23	18	— 196·1	0·21	54	6·35	0·34	10	0·994	0·934	0·060	1·44	66	2·18	1·96
24	18	— 196·3	0·21	58	6·00	0·33	10	0·994	0·952	0·042	1·00	65	1·5	1·93
25	18—20	— 197·0	0·21	59	5·80	0·66	10	0·994	0·939	0·055	1·32	110	1·2	1·64
26	18	— 196·6	0·21	79	5·75	0·74	10	0·994	0·829	0·166	3·98	123	3·3	3·69
27	18	— 196·3	0·21	62	5·70	1·05	10	0·795	0·732	0·062	1·50	175	0·87	3·20
28	18—20	— 194·3	0·21	64	5·90	1·07	7·5	0·994	0·855	0·139	3·35	133	2·51	3·40
29	18	— 194·2	0·21	78	5·85	2·08	8	0·994	0·884	0·110	2·64	277	0·97	2·10
30	18	— 195·3	0·21	60	5·75	2·0	10	0·994	0·891	0·103	2·47	333	0·74	2·96
31	18	— 194·3	0·22	76	7·70	3·05	10	0·795	0·485	0·310	7·42	508	1·46	7·15
32	18	— 194·4	0·22	68	8·50	3·0	10	0·994	0·853	0·136	3·30	500	0·66	3·56

Tabelle 3. 80 % Sauerstoff, 20 % Stickstoff.

Nr.	Abstand (mm)	Ausfrier-temperatur (in Grad)	Stromstärke (Amp.)	Spannung (Volt)	Gasdruck (mm)	Strömungs-geschw. $\left(\frac{l}{h}\right)$	Versuchs-dauer (Min.)	Angew. Millimol $NaOH$	Rücktitr. Millimol HCl	Millimol NO	NO (ccm)	Gesamtgas (ccm)	NO %	$\frac{HNO_3}{\text{KWSt}}$ (in Gramm)
14	18	— 194·9	0·21	52·5	6·00	0·32	15	0·369	0·277	0·092	2·20	80	2·60	2·40
13	18	— 196·7	0·21	55	6·15	0·43	5	0·738	0·568	0·170	4·08	71	5·80	9·50
15	18	— 194·9	0·21	66	6·00	0·66	7	0·377	0·290	0·087	2·10	77·5	2·75	2·20
17	18	— 196·2	0·21	83	5·60	0·66	10	0·994	0·931	0·063	1·45	110	1·32	2·36
16	18	— 196·5	0·21	58	6·17	0·82	10	0·994	0·905	0·089	2·12	136	1·72	2·26
19	18	— 195·8	0·21	76·5	5·83	1·0	10	0·994	0·876	0·080	2·60	166	1·5	2·48
18	18	— 197·2	0·21	56	5·83	1·05	10	0·994	0·902	0·092	2·20	175	1·16	4·80
22	18	— 196·1	0·21	50	6·95	2·0	10	0·994	0·879	0·115	2·76	333	0·83	4·40
20	18	— 196·8	0·22	51	6·15	2·05	10	0·994	0·910	0·084	2·02	341	0·59	3·0
21	18	— 195·3	0·22	60	8·60	3·1	10	0·994	0·824	0·170	4·08	516	0·79	5·0

Tabelle 4. 98 % Sauerstoff, 2 % Stickstoff.

Nr.	Abstand (mm)	Ausfrier-temperatur (in Grad)	Stromstärke (Amp.)	Spannung (Volt)	Gasdruck (mm)	Strömungs-geschw. $\left(\frac{l}{h}\right)$	Versuchs-dauer (Min.)	Angew. Millimol $NaOH$	Rücktitr. Millimol HCl	Millimol NO	NO (ccm)	Gesamtgas (ccm)	NO %	$\frac{HNO_3}{\text{KWSt}}$ (in Gramm)
51	18	— 196·9	0·21	57	6·10	0·40	11	0·820	0·802	0·018	0·43	72	0·59	0·50
58	18	— 195·6	0·22	56·5	5·92	0·45	14	0·822	0·797	0·025	0·50	106	0·56	0·55
59	18	— 196·0	0·22	57	6·05	0·47	15	0·822	0·791	0·031	0·74	117	0·63	0·64
52	18	— 196·7	0·22	59·5	6·00	0·50	12·5	0·822	0·798	0·024	0·58	120	0·48	0·57
53	18	— 196·7	0·22	56	5·90	0·68	15	0·822	0·802	0·020	0·48	170	0·28	0·42
56	18	— 195·9	0·22	57·5	6·00	1·00	15	0·822	0·758	0·064	1·53	250	0·61	1·30
55	18	— 196·7	0·22	54	6·15	1·05	15	0·832	0·772	0·060	1·44	262	0·55	1·30
57	18	— 195·5	0·22	59	6·05	1·15	15	0·823	0·782	0·041	0·98	287	0·34	0·82
54	18	— 196·2	0·22	52	5·05	1·34	15	0·826	0·738	0·088	2·11	335	0·52	1·97
61	18	— 196·6	0·22	63·5	6·00	2·00	15	0·821	0·718	0·103	2·47	500	0·49	1·90
60	18	— 196·9	0·22	61·5	6·30	2·20	15	0·821	0·708	0·113	2·71	550	0·49	2·10

Tabelle 5. 98 % Stickstoff, 2 % Sauerstoff.

Nr.	Abstand (mm)	Ausfrier-temp. (in Grad)	Strom-stärke (Amp.)	Spannung (Volt)	Gasdruck (mm)	Strömungs-geschw. $\left(\frac{l}{h}\right)$	Versuchs-dauer (Min.)	Angew. Millimol $NaOH$	Rücktitr. Millimol HCl	Millimol NO
74	19	— 196·2	0·21	79	6·05	0·50	15	0·527	0·528	0
75	19	— 196·6	0·21	83·5	6·05	0·59	15	0·528	0·527	0
76	19	— 195·2	0·22	86·5	5·95	1·19	15	0·524	0·526	0
77	19	— 198·4	0·22	93·5	6·30	1·20	14·5	0·535	0·624	0
78	19	— 198·2	0·22	93·5	6·05	2·05	13	0·543	0·545	0
79	19	— 198·0	0·22	96·5	6·05	2·25	10	0·524	0·527	0

Tabelle 6. Abhängigkeit vom Druck. 50 % Stickstoff, 50 % Sauerstoff.

Nr.	Abstand (mm)	Ausfriertemp. (in Grad)	Stromstärke (Amp.)	Spannung (Volt)	Gasdruck (mm)	Strömungs-geschw. $\left(\frac{l}{h}\right)$	Versuchs-dauer (Min.)	Angew. Milli-mol $NaOH$	Rücktitr. Millimol HCl	Millimol NO	NO in ccm	Gesamtgas (ccm)	NO in %	$\frac{HNO_3}{\text{KWSt}}$ (in Gramm)
44	18	— 196·7	0·22	49	3·45	0·76	15	0·833	0·681	0·152	3·60	190	1·90	3·6
45	18	— 196·3	0·22	47·5	3·55	0·71	15	0·833	0·748	0·085	2·0	180	1·10	2·1
46	18	— 196·3	0·21	51	3·55	0·79	15	0·833	0·745	0·088	2·11	197	1·08	1·9
47	18	— 196·5	0·21	64	5·95	0·65	15	0·833	0·738	0·095	2·80	160	1·75	1·7
48	18	— 195·3	0·21	60	5·90	0·65	15	0·820	0·694	0·126	3·03	160	1·88	2·4
49	18	— 197·2	0·21	71·5	8·95	0·67	15	0·820	0·708	0·112	2·68	170	1·57	1·8
50	18	— 197·2	0·21	70	8·95	0·67	15	0·820	0·691	0·129	3·09	170	1·81	2·3

mit einem ganz grossen Überschuss einer Komponente angestellt. Tabelle 4 zeigt die Versuche mit Sauerstoff-, Tabelle 5 diejenigen mit Stickstoffüberschuss. Da der Druck sich insbesondere bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten wegen der beschränkten Fördergeschwindigkeit der Pumpe nur innerhalb gewisser Grenzen reproduzieren liess, wurde der Einfluss des Druckes an einem Gemisch (Luft), gesondert untersucht (Tabelle 6). Es zeigte sich keine merkliche Abhängigkeit zwischen 3 und 9 mm Quecksilber. Die Bedeutung der in den Tabellen enthaltenen Daten ist ohne weiteres ersichtlich.

Bemerkenswert ist zunächst, dass bei einem Überschuss von Stickstoff die gebildete Stickoxydmenge ganz unterhalb der Beobachtungsgrenze lag[1]. Aus den übrigen Versuchsreihen wurde die Reaktionsgeschwindigkeit in folgender Weise ermittelt: Da bei strömenden Gasen die Ausgangskonzentrationen ständig wieder hergestellt werden, muss die Reaktionsgeschwindigkeit, solange die Strömung nicht so langsam wird, dass eine merkliche Rückreaktion erfolgt, für jedes Gemisch konstant sein, und zwar muss die Gleichung gelten:

$$\frac{\text{Reaktionsgeschwindigkeit}}{\text{Strömungsgeschwindigkeit}} = \frac{\text{Reaktionsprodukt}}{\text{Gesamtgas}},$$

d. h. die Multiplikation der erhaltenen Prozentgehalte mit der Strömungsgeschwindigkeit muss nach Umrechnung auf ein geeignetes Masssystem die Reaktionsgeschwindigkeit ergeben. In den folgenden Tabellen 7—10 sind zunächst die Strömungsgeschwindigkeiten in Litern von Atmosphärendruck und Zimmertemperatur pro Stunde mit den Prozentgehalten NO multipliziert worden. Aus den Produkten wurde unter geringerer Bewertung der stark herausfallenden Zahlen gemittelt und die so erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten in $l\,\frac{NO}{100\text{ Std.}}$ auf $\frac{\text{Mol}}{\text{sec}}$ umgerechnet. Es lag dabei im Rahmen der etwas schwankenden Versuchsbedingungen, durchweg ein Molvolumen von 24 Litern einzusetzen.

Trägt man die so erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion des Mischungsverhältnisses graphisch auf, so erhält man die Fig. 3 (natürlich müssen, soweit nicht die andersartige Mittelung das Bild verzerrt, die erhaltenen $\frac{\text{g}\,HNO_3}{\text{KWSt}}$ denselben Verlauf zeigen). Man sieht,

[1]) Es kann dies an einem Ausbleiben der Bildung wie auch an einem Ausbleiben der Oxydation zu N_2O_3 wegen Sauerstoffmangels und daher einem Versagen des Ausfrierens liegen.

Tabelle 7. Luft.

Versuch Nr.	Strömungs-geschw. $\frac{l}{h}$	NO %	$\frac{dNO}{dt}\left(\frac{l}{100^h}\right)$	Mittel	$\frac{dNO}{dt}\left(\frac{Mol}{sec}\right)$
6, 7	0·325	4·86	1·597		
1, 2	0·625	2·55	1·595		
3–5	1·1	1·54	1·645	1·703	$19{\cdot}71 \cdot 10^{-8}$
8–11	2·03	0·98	1·998		
11, 12	3·25	0·97	3·118		

Bei der Bildung des Mittelwertes sind Versuch 11 und 12 nicht berücksichtigt worden.

Tabelle 8. 50 % Sauerstoff, 50 % Stickstoff.

Versuch Nr.	Strömungs-geschw. $\frac{l}{h}$	NO %	$\frac{dNO}{dt}\left(\frac{l}{100^h}\right)$	Mittel	$\frac{dNO}{dt}\left(\frac{Mol}{sec}\right)$
23, 24	0·33	1·84	0·617		
25, 26	0·70	2·2	1·540		
27, 28	1·06	1·69	1·792	1·78	$20{\cdot}57 \cdot 10^{-8}$
29, 30	2·04	0·85	1·735		
31, 32	3·02	1·06	3·202		

Tabelle 9. 80 % Sauerstoff, 20 % Stickstoff.

Versuch Nr.	Strömungs-geschw. $\frac{l}{h}$	NO %	$\frac{dNO}{dt}\left(\frac{l}{100^h}\right)$	Mittel	$\frac{dNO}{dt}\left(\frac{Mol}{sec}\right)$
13 14	0·37	4·2	1·555		
15—17	0·71	1·93	1·370		
18, 19	1·02	1·36	1·386	1·635	$18{\cdot}92 \cdot 10^{-8}$
20, 22	2·02	0·71	1·414		
21	3·10	0·79	2·450		

Tabelle 10. 98 % Sauerstoff, 2 % Stickstoff.

Versuch Nr.	Strömungs-geschw. $\frac{l}{h}$	NO %	$\frac{dNO}{dt}\left(\frac{l}{100^h}\right)$	Mittel	$\frac{dNO}{dt}\left(\frac{Mol}{sec}\right)$
51	0·40	0·59	0·236		
52, 53	0·64	0·38	0·243		
55	1·05	0·55	0·577		
54	1·34	0·62	0·830	0·528	$6{\cdot}11 \cdot 10^{-8}$
58, 59	0·46	0·59	0·276		
56, 57	1·09	0·47	0·508		
60, 61	2·1	0·49	1·028		

Bei der Bildung des Mittelwertes sind Versuch 60 und 61 nicht berücksichtigt worden.

dass in einem weiten Gebiet die Reaktionsgeschwindigkeit kaum vom Mischungsverhältnis abhängt, um bei extremen Überschüssen eines der beiden Gase nach Null hin abzufallen.

Es war nun naheliegend, auch den Zerfall des Stickoxyds in der Entladungsbahn zu untersuchen. Es wurde Stickoxyd aus Kupfer und Salpetersäure vom spez. Gew. 1·2 hergestellt, durch Kalilauge und Wasser gewaschen und rein oder mit Stickstoff gemischt in derselben Weise wie die Sauerstoff- und Stickstoffgemische zur Reaktion gebracht. In Tabelle 11 und 12 sind die Versuche mit reinem Stickoxyd und einem hälftigen Gemisch von Stickoxyd und Stickstoff zusammengestellt. Man sieht, dass die Versuche durchaus nicht in derselben Weise wie die Bildungsversuche reproduzierbare Werte ergeben. Es scheint, als ob die Entladungsform hierbei eine Rolle spielt. Man konnte nämlich bei den Versuchen zwei verschiedene Entladungsformen

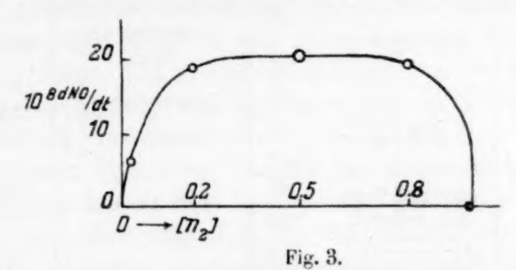


Fig. 3.

beobachten. In einigen Fällen glich die Entladung vollkommen derjenigen, die sich zeigte, wenn man von Stickstoff-Sauerstoffgemischen ausging. Ausserdem aber konnte in vielen Fällen eine deutlich geschichtete Entladung beobachtet werden. Es konnte kein eindeutiger Einfluss irgendwelcher der gemessenen Bedingungen auf das Auftreten einer der beiden Formen festgestellt werden. Überdies zeigen sich noch Variationen der unzersetzt gebliebenen Menge Stickoxyd bei ein- und derselben Entladungsform. Es hat den Anschein, als ob bei der geschichteten Entladung die Zahl der Schichten eine Rolle spielt. Die nichtgeschichtete Entladung zeigt das reine Bandenspektrum des Stickstoffs. Jedenfalls sieht man, dass der Stickoxydzerfall der Grössenordnung nach im stationären Zustand zu denselben Stickoxydmengen führen wird, wie die Bildung.

Theoretischer Teil.

Es soll nun versucht werden, einen Reaktionsmechanismus anzugeben, dessen kinetische Formulierung den gemessenen Verlauf der

Tabelle 11. 100% Stickoxyd.

Nr.	Abstand (mm)	Entladungsform	Ausfriertemperatur (in Grad)	Stromstärke (Amp.)	Spannung (Volt)	Gasdruck (mm)	Strömungs-geschwindigk. $\left(\frac{l}{h}\right)$	Versuchsdauer (Min.)	Angew. Millimol $NaOH$	Rücktitr. Millimol HCl	Millimol NO	ccm NO	Gesamtgas (ccm)	% NO unzerstört
62	18	Positive Säule	— 197·2	0·21	63·5	6·35	0·43	15	1·232	0·062	1·170	28·0	107	26·1
63	18	Schichtung a. d. Anode	— 194·6	0·21	78	5·85	0·42	12	1·026	0·692	0·334	8·0	84	9·53
64	18	Schichtung a. d. Anode	— 198·3	0·22	97	5·85	1·1	10	1·067	0·700	0·367	8·82	183	4·83
65	18	Schichtung a. d. Anode	— 197·3	0·22	82	5·85	1·05	10	1·280	0·045	1·235	29·60	175	16·90
66	18	Schichtung a. d. Anode	— 196·1	0·22	82·5	5·80	2·0	6	3·09	0·000	3·090	74·20	200	37·10
67	18	Schichtung, dann wie 62	— 196·7	0·22	etwa 90	6·05	2·08	10	3·20	0·873	2·327	55·80	346	16·15

Tabelle 12. 50% Stickoxyd, 50% Stickstoff.

Nr.	Abstand (mm)	Entladungsform	Ausfriertemperatur (in Grad)	Stromstärke (Amp.)	Spannung (Volt)	Gasdruck (mm)	Strömungs-geschwindigk. $\left(\frac{l}{h}\right)$	Versuchsdauer (Min.)	Angew. Millimol $NaOH$	Rücktitr. Millimol HCl	Millimol NO	ccm NO	Gesamtgas (ccm)	% NO unzerstört
68	18	Deutliche positive Säule	— 196·0	0·22	68	6·10	0·41	10	0·853	0·554	0·299	7·17	68	9·47
69	18	Positive Säule	— 195·5	0·21	71·5	6·20	0·50	10	0·651	0·342	0·309	7·42	83	8·92
70	18	Schichtung a. d. Anode	— 197·3	0·22	95	6·25	1·20	10	0·838	0·764	0·074	1·78	200	0·89
71	19	Geringe Schichtung	— 198·2	0·22	80	6·05	1·22	5	1·575	1·020	0·573	13·80	203	6·80
72	19	Positive Säule	— 197·7	0·22	95·5	6·40	2·15	5	2·100	0·994	1·106	26·60	180	14·75
73	18	Positive Säule	— 195·5	0·22	83·5	6·25	2·58	5	2·130	0·811	1·319	31·70	215	14·72

Reaktionsgeschwindigkeiten wiedergibt. Das bisherige experimentelle Material, insbesondere die Tatsache, dass in ultraviolett bestrahlter Luft reichliche Mengen Ozon, aber kaum Stickoxyd gebildet werden, beweisen, dass eine Aktivierung des Sauerstoffs nicht ausreicht, um Stickoxyd mit merklicher Geschwindigkeit zu bilden. Für den gaselektrischen Fall wird dies durch den Befund von Günther-Schultze[1]) bestätigt, dass der Überschuss des Kathodenfalls in Stickstoff-Sauerstoffgemischen über den nach der Mischungsregel berechneten Kathodenfall mit steigendem Stickstoffgehalt stetig zunimmt. Über die chemische Reaktion hierbei spricht sich Günther-Schultze nur unbestimmt aus, da er keine Druckänderung messen konnte. Es ist aber wohl nicht zweifelhaft, dass es sich um NO-Bildung handelt. Man wird also als den primären Prozess die Aufnahme der elektrischen Energie durch die Stickstoffmoleküle anzusehen haben. Im einzelnen hat man sich dabei vorzustellen, dass die von der Kathode ausgesandten Elektronen, sobald sie die nötige Geschwindigkeit erreicht haben, angeregte Moleküle und Ionen zunächst von der Geschwindigkeit Null bilden. Die entstandenen Ionen werden sofort wieder durch das Feld beschleunigt und ionisieren oder aktivieren ihrerseits wieder neue Moleküle, vermutlich erst in merklicher Menge nach Durchlaufen einer höheren Spannung, als für die freien Elektronen erforderlich ist[2]). Natürlich geht bei dem ganzen Prozess ein grosser Teil der Energie, der aber zum Teil für den Umsatz verloren geht, an den Sauerstoff. Weitere Energieverluste treten durch den Ionenaufprall auf die Elektroden ein.

Es entsteht also die Aufgabe, die vom Stickstoff pro sec. aufgenommene Energie bei konstanter Wattdichte in Abhängigkeit vom Stickstoffpartialdruck zu ermitteln. Es hat zunächst den Anschein, als ob diese Aufgabe ohne spezielle Kenntnis der Vorgänge in den einzelnen Teilen des Bogens nicht lösbar sei. Man kann jedoch folgende Betrachtungen anstellen. Es werde eine ganz beliebige Verteilung der Wattdichte im Entladungsraum vorausgesetzt. Dann ist die pro Zeiteinheit auftretende Energie (die Leistung) in einem Volumelement $dx \cdot dy \cdot dz$:

$$(dL)_0 = F(x, y, z) \cdot dx\, dy\, dz\,.$$

Wir nehmen an, dass wir in einem dieser Volumelemente die Kathoden- und Kanalstrahlen als von aussen mit konstanter Geschwindigkeit eintretend ansehen können. Dann wird für jedes Volumelement

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 386 (1924).

[2]) Vgl. J. Frank, loc. cit.

hinsichtlich der pro sec. aufgenommenen Energie $(dL)_{\text{abs.}}$ das Absorptionsgesetz gelten. Es wird also sein

$$(dL)_{\text{abs.}} = (dL)_0 \left(1 - e^{-(\delta_n [N_2] + \delta_o [O_2])}\right)^{1)}.$$

Der auf den Stickstoff entfallende Anteil ist:

$$(dL)_{n_2} = (dL)_0 \cdot \left(1 - e^{-(\delta_n [N_2] + \delta_o [O_2])}\right) \frac{\delta_n [N_2]}{\delta_n [N_2] + \delta_o [O_2]}.$$

Hier bedeutet δ_n und δ_o den „Absorptionskoeffizienten" des Stickstoffs bzw. Sauerstoffs, die chemischen Symbole in eckigen Klammern Konzentrationen. Nun ist:

$$(dL)_{n_2} = A \cdot dv\,,$$

wenn dv die in einem Volumelement pro sec. gebildete Menge aktivierten Stickstoffs und A eine Konstante ist (Aktivierungsenergie). Es folgt:

$$dv = \frac{(dL)_0}{A} \left(1 - e^{-(\delta_n [N_2] + \delta_o [O_2])}\right) \frac{\delta_n [N_2]}{\delta_n [N_2] + \delta_o [O_2]}.$$

Die pro sec. gebildete Menge aktivierten Stickstoffs im ganzen Entladungsraum ist nun:

$$v = \frac{1}{A} \int (dL)_0 \left(1 - e^{-(\delta_n [N_2] + \delta_o [O_2])}\right) \frac{\delta_n [N_2]}{\delta_n [N_2] + \delta_o [O_2]}.$$

Im Falle der Lichteinstrahlung kann man ohne weiteres mit von x, y und z unabhängigen δ rechnen. Für Korpuskularstrahlen gilt dies aber nur dann, wenn die Geschwindigkeiten der stossenden positiven und negativen Teilchen gross sind gegen die Anregungs- oder Ionisierungsspannung, was für die stille Entladung gilt, oder aber, wenn die Geschwindigkeitsverteilung in allen Volumelementen die gleiche ist. Sind, wie im vorliegenden Falle, die Drucke einigermassen hoch, so werden die Träger etwa Ionisierungsspannung erreichen können, und da in jedem Volumelement bei gleichem Druck die Wahrscheinlichkeit der Bremsung nach einer gewissen erreichten Spannung gleich gross ist, wird nunmehr die zweite Forderung erfüllt sein. Man kann natürlich auch Annahmen machen, die keiner der beiden Forderungen genügen. Dann gelten die folgenden Ausführungen nicht streng, jedoch wird ihre Anwendung zu brauchbaren Mittelwerten führen können.

---

[1]) Streng genommen ist das nur dann gültig, wenn für jede Gaszusammensetzung dieselben δ_n und δ_o gelten, was bei der Verschiedenartigkeit der entstehenden Ionen nicht gesagt ist. Die Einführung des optischen Absorptionsgesetzes hat aber hier nur den Zweck, qualitativ den Verlauf der Funktion wiederzugeben.

Wir ziehen in diesem Sinne

$$\left(1 - e^{-(\delta_n[N_2] + \delta_o[O_2])}\right) \frac{\delta_n[N_2]}{\delta_n[N_2] + \delta_o[O_2]}$$

als unabhängig vom Orte vor das Integral und erhalten:

$$v = \left(1 - e^{-(\delta_n[N_2] + \delta_o[O_2])}\right) \cdot \frac{\delta_n[N_2]}{\delta_n[N_2] + \delta_o[O_2]} \cdot \frac{1}{A} \int (dL)_0.$$

Man sieht, dass dieser Ausdruck ohne Kenntnis der speziellen Funktion $F(x, y, z)$ integrierbar ist. $\int (dL)_0$ ist nämlich einfach die gesamte dem Bogen pro Sekunde zugeführte messbare Energie L_0. Wir setzen also für die Bildungsgeschwindigkeit des aktivierten Stickstoffs:

$$v = \frac{dN_2'}{dt} = \alpha' \left(1 - e^{-(\delta_n[N_2] + \delta_o[O_2])}\right) \frac{\delta_n[N_2]}{\delta_n[N_2] + \delta_o[O_2]},$$

wo

$$\alpha' = \frac{L_0}{A}$$

ist.

Für die weitere Reaktion des aktivierten Stickstoffs lassen sich verschiedene Ansätze machen, die alle der Tatsache Rechnung tragen müssen, dass ein Teil zu Stickoxyd umgesetzt wird, ein anderer Teil durch Einfangen bzw. Zurückfallen der Elektronen seine Energie als Fluoreszenzstrahlung oder in Stössen zweiter Art wieder abgibt. Da dasjenige Gebiet, in dem diese Ansätze in Frage kommen, nämlich das des grossen Stickstoffüberschusses, in vorliegender Arbeit nicht durchgemessen wurde, sei hier der einfachste dieser Ansätze benutzt:

1. $N_2 + \text{Energie} = N_2'$
2. $N_2' + O_2 = 2\,NO$
3. $N_2' = N_2 + \text{Energie}.$

Zu diesen Reaktionsgleichungen gehören folgende Geschwindigkeiten:

$$+\frac{dN_2'}{dt} = \alpha' \left(1 - e^{-(\delta_n[N_2] + \delta_o[O_2])}\right) \frac{\delta_n[N_2]}{\delta_n[N_2] + \delta_o[O_2]}$$

(in Mol/sec, wenn A die Aktivierungsenergie pro Mol ist),

$$+\frac{dNO}{dt} = 2\beta N_2'[O_2]$$

(in Mol/sec),

$$-\frac{dN_2'}{dt} = \gamma N_2'.$$

Da im stationären Zustand die Menge des Zwischenproduktes N_2' konstant sein muss (wenn sie zu- oder abnimmt, nimmt auch die Geschwindigkeit seines Verschwindens zu oder ab), so gilt:

$$\alpha' \left(1 + e^{-(\delta_n [N_2] + \delta_o [O_2])}\right) \frac{\delta_n [N_2]}{\delta_n [N_2] + \delta_o [O_2]} = \beta N_2' [O_2] + \gamma N_2'.$$

Daraus folgt:

$$N_2' = \left(1 - e^{-(\delta_n [N_2] + \delta_o [O_2])}\right) \frac{\delta_n [N_2]}{\delta_n [N_2] + \delta_o [O_2]} \cdot \frac{\alpha'}{\beta [O_2] + \gamma}$$

und:

$$\frac{dNO}{dt} = \left(1 - e^{-(\delta_n [N_2] + \delta_o [O_2])}\right) \frac{\delta_n [N_2]}{\delta_n [N_2] + \delta_o [O_2]} \cdot \frac{2 \alpha' \beta [O_2]}{\beta [O_2] + \gamma}.$$

Für $2 \alpha' \beta \cdot 10^8$ setzen wir α und drücken die Konzentration des Sauerstoffs und Stickstoffs in Bruchteilen des Gesamtdruckes aus, was nur den Zahlenwert von β beeinflusst, der sich im endgültigen Resultat (S. 41) heraushebt. Dann ergibt die Gleichung:

$$10^8 \frac{dNO}{dt} = \left(1 - e^{-(\delta_n [N_2] + \delta_o [O_2])}\right) \frac{\delta_n [N_2]}{\delta_n [N_2] + \delta_o [O_2]} \cdot \frac{\alpha [O_2]}{\beta [O_2] + \gamma}.$$

Da nach der Form der Gleichung von den fünf Unbekannten δ_n, δ_o, α, β, γ aus beliebig vielen Gleichungen nur vier bestimmbar sind $\left(\text{etwa } \delta_n, \delta_o, \frac{\beta}{\alpha}, \frac{\gamma}{\alpha}\right)$, schreiben wir:

$$A_\nu = \left(1 - e^{-(a_\nu x + b_\nu y)}\right) \frac{a_\nu x}{a_\nu x + b_\nu y} \cdot \frac{b_\nu}{b_\nu u + v}.$$

Die gemessenen Bildungsgeschwindigkeiten ($A_{1,2,3,4} \cdot 10^{-8}$) in vier Gasgemischen ($a_{1,2,3,4}$; $b_{1,2,3,4}$) ergeben vier Gleichungen dieser Form, aus denen die vier Unbekannten berechnet werden können. Man kann nämlich das Gleichungssystem zunächst auf die Form zweier Gleichungen:

$$C f_1 (x, y) - D f_2 (x, y) - E f_3 (x, y) = 0$$

$$G f_2 (x, y) - H f_3 (x, y) - J f_4 (x, y) = 0$$

bringen, wo:

$$f_\nu (x, y) = \frac{1 - e^{-(a_\nu x + b_\nu y)}}{a_\nu x + b_\nu y}.$$

Diese Gleichungen sind graphisch lösbar. Man erhält schliesslich als Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit:

$$10^8 \frac{dNO}{dt} = \left(1 - e^{-(27 [N_2] + 0{\cdot}9 [O_2])}\right) \cdot \frac{27 [N_2]}{27 [N_2] + 0{\cdot}9 [O_2]} \cdot \frac{[O_2]}{0{\cdot}05 [O_2] + 0{\cdot}001}.$$

Es ist klar, dass die gemessenen Punkte genau auf der durch diese Gleichung dargestellten Kurve liegen, da keine der Unbekannten überbestimmt ist.

Der Ausdruck für die Bildungsgeschwindigkeit lässt sich aufspalten in zwei Faktoren:

$$\left(1 - e^{-(27[N_2] + 0.9[O_2])}\right) \frac{27[N_2]}{27[N_2] + 0.9[O_2]} \quad \text{und} \quad \frac{[O_2]}{0.05[O_2] + 0.001}.$$

Der erste dieser Faktoren steigt mit fallendem Sauerstoffgehalt, um bald gegen einen Grenzwert zu konvergieren. Der zweite Faktor zeigt einen ganz ähnlichen Verlauf mit fallendem Stickstoffgehalt. Ihr Produkt wird daher, wie es die Versuche bestätigen, von beiden Seiten her von Null an bis zu einem Gebiet annähernder Konstanz ansteigen. Nun ist von den abfallenden Ästen nur der der e-Funktion angehörige durch einen Messpunkt besetzt. Bei Stickstoffüberschuss (98 % Stickstoff) waren ja keine messbaren Stickoxydmengen vorhanden. Daher kann δ_n und δ_0 verhältnismässig genau, u und v nur eben grössenordnungsmässig bestimmt werden. Auf die gefundenen Verhältnisse $\alpha:\beta:\gamma$ soll aus diesem Grunde kein besonderer Wert gelegt werden. Sie würden bedeuten, dass z. B. in Luft unter den Versuchsbedingungen 10mal so viel aktivierter Stickstoff reagiert, als strahlt. Bemerkenswert ist jedenfalls, dass δ_n so viel grösser ist als δ_0, offenbar, weil von der vom Sauerstoff aufgenommenen Feldenergie der grösste Teil doch noch zur Stickstoffaktivierung benutzt wird, nämlich wohl durch Stoss von Sauerstoffionen auf Stickstoffmoleküle und ähnliche Vorgänge.

Da

$$\alpha = 2\,\alpha'\beta \cdot 10^8$$

ist, so folgt:

$$\frac{\alpha}{\beta} = 2\,\alpha' \cdot 10^8 = \frac{2\,L_0}{A} \cdot 10^8.$$

Berechnet man L_0 aus Stromstärke und Spannung, so müsste man nunmehr aus $\frac{\alpha}{\beta}$ die Anregungsenergie A berechnen können. Für diese erhält man aber den viel zu hohen Wert $3.3 \cdot 10^7$ cal., während die Ionisierungsspannung des Stickstoffes z. B. 17.5 Volt, oder $4 \cdot 10^5$ cal./Mol beträgt. Dass Messfehler nicht die Ursache dieser Diskrepanz sind, geht wohl am besten daraus hervor, dass das aus der Ionisierungsspannung des Stickstoffs berechnete $\frac{\alpha}{\beta}$ die deutliche Konstanz der Bildungsgeschwindigkeit in keiner Weise wiederzugeben erlaubt. Der Befund ist nämlich von der gewählten Berechnungsart ganz unabhängig.

Nimmt man einfach an, was auf alle Fälle richtig ist, dass in dem Gebiet, wo die Bildungsgeschwindigkeit fast unabhängig von der Gaszusammensetzung ist, fast aller aktivierte Stickstoff Stickoxyd bildet, so kommt man auf eine berechnete Bildungsgeschwindigkeit von $15 \cdot 10^{-6}$ Mol/sec. unter Zugrundelegung der Ionisierungsspannung gegen den gemessenen Wert $19 \cdot 10^{-8}$ Mol/sec., also ebenfalls auf dasselbe Verhältnis Anregungsenergie $\frac{\text{beobachtet}}{\text{berechnet}} = 120:1$. Es bleibt also nur übrig, den Befund so zu formulieren, dass der Stickstoff bezüglich seiner Energieaufnahme im Felde der vorliegenden Entladung sich so verhält, als ob nur etwa 1 % der zur Verfügung stehenden Energie „absorbierbar" wäre. Weitaus der grösste Teil der Energie liegt also im Ionenaufprall auf die Elektroden, insbesondere wohl im Anodenfall.

Es verbleibt nun die Aufgabe, festzustellen, inwieweit sich die hier gefundenen Resultate mit denen anderer Forscher decken. Rein elektrische Bildung ist bisher unserer Kenntnis nach nur von Haber und Koenig sowie von Günther-Schultze beobachtet worden. Mit den Resultaten Günther-Schultzes ist kein direkter Vergleich möglich, weil dort durch selbsttätige Erhöhung des Kathodenfalls stets die eingesandte Energie in dem Masse steigt, als Stickstoffionen durch die Reaktion molisiert werden. (Dies ist bei unseren Versuchen deshalb nicht der Fall, weil die Elektronenemission der Kathode nicht durch den Aufprall der Gasionen unterhalten zu werden braucht.) Auf diese Weise kommt bei Günther-Schultze ein fast lineares Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Stickstoffkonzentration zustande.

Die Haber- und Koenigschen Versuche ergaben, soweit sie überhaupt wegen der experimentellen Schwierigkeiten des selbständigen Hochspannungswechselbogens reproduzierbar sind, von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängige Konzentrationen an Stickoxyd, also offenbar stationäre Zustände. Man kann von diesen aus vielleicht einen ungefähren Schluss auf die Bildungsgeschwindigkeiten ziehen, wenn man eine von der Gaszusammensetzung unabhängige Zerfallsgeschwindigkeit des Stickoxyds annimmt. Von diesem Standpunkt aus ist dann die von Haber und Koenig gefundene Verschiebung des Maximums der Konzentration bzw. Bildungsgeschwindigkeit nach höheren Stickstoffkonzentrationen hin leicht verständlich. Die von ihnen verwendeten höheren Energien bedingen wegen des grösseren α einen steileren Anstieg der Absorptionskurve in einem Gebiet, wo sie bei uns schon fast horizontal ist, während das Herabsinken oberhalb 50 % Stickstoff in unseren Versuchen bei Haber und Koenig infolge ihrer

höheren Gesamtdrucke erst bei viel geringeren relativen Sauerstoffkonzentrationen einsetzt, infolge der besseren Aussicht des aktivierten Stickstoffs, bei Lebzeiten noch ein Sauerstoffmolekül zu treffen. In einem Gebiet, wo bei uns sich Anstieg durch Absorption und Abfall durch Desaktivierung überlagern, können also Haber und Koenig noch einen reinen Effekt des Anstiegs durch die Absorptionskurve messen.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Apparatur beschrieben, in der Stickstoff und Sauerstoff in einem kalten Gleichstrombogen mit Oxydkathode bei 6 mm Druck zur Reaktion gebracht werden können.

2. Die Bildungsgeschwindigkeit des Stickoxyds ist zwischen 20 und 80 $^0/_0$ Stickstoffgehalt annähernd konstant, um ausserhalb dieser Werte gegen Null zu fallen.

3. Die Zerfallsgeschwindigkeit des Stickoxyds zeigt sich in unreproduzierbarer Weise von der Entladungsform abhängig.

4. Es wird gezeigt, dass unabhängig von der Energieverteilung im Bogen für die Aktivierung einer Komponente näherungsweise das optische Absorptionsgesetz angesetzt werden kann.

5. Dieses wird in einem kinetischen Ansatz eingeführt, der die Messungen wiedergibt.

6. Aus den erhaltenen Zahlen wird geschlossen, dass ein grosser Teil der vom Sauerstoff aufgenommenen Energie nachträglich noch durch Stoss von Sauerstoffionen auf Stickstoffmoleküle der Aktivierung des Stickstoffs dient.

7. Die vom Stickstoff absorbierbare Energie, für die das Absorptionsgesetz gilt, ist unter den Versuchsbedingungen nur ein geringer Teil der Stromenergie, während die Hauptmenge durch Aufprall auf die Elektroden verloren geht.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.
Mai 1924.

Zur Theorie des isoelektrischen Punktes.

Von

Richard Kuhn.

(Aus dem Chem. Laboratorium der Bayer. Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 10. 10. 24.)

Unter dem isoelektrischen Punkt eines amphoteren Elektrolyten versteht man diejenige H^+-Ionenkonzentration[1]), bei der gleiche Mengen von Kationen und Anionen neben den undissoziierten Molekülen des Ampholyten bzw. dessen Zwitterionen in Lösung vorhanden sind. Man kann auch sagen[2]), dass er diejenige h darstellt, bei der der Ladungsgrad λ des Ampholyten $= 0$ ist, wenn man als Ladungsgrad die Differenz des basischen und sauren Dissoziationsgrades definiert:

$$\lambda = \alpha_b - \alpha_a = 0.$$

Handelt es sich um m-basische und p-säurige amphotere Elektrolyte, so gilt im isoelektrischen Punkt die Beziehung[3])

$$\sum_{n=1}^{n=m} \alpha_b - \sum_{n=1}^{n=p} \alpha_a = 0.$$

Die naturgemässe Bestimmungsmethode eines isoelektrischen Punktes besteht somit darin, dass man die Konzentration der Anionen und Kationen in ihrer Abhängigkeit von der h misst und den Äquivalenzpunkt aufsucht. Mit anderen Worten: die h des isoelektrischen Punktes h_i geht aus der Säure- und Basendissoziationskonstante des Ampholyten K_a und K_b eindeutig hervor. Die Beziehung zwischen

---

1) Im folgenden kurz als h bezeichnet; für $[OH']$ wird dementsprechend oh geschrieben.

2) L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, 2. Aufl., I. Teil, S. 124, Berlin 1922.

3) P. A. Levene und H. S. Simms, Journ. of Biol. Chem. **55**, 801 (1923).

diesen Grössen hat zuerst L. Michaelis im Jahre 1910 abgeleitet. Sie lautet

$$h_i = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} \cdot K_w}, \tag{1}$$

worin K_w das Ionenprodukt des Wassers bedeutet.

Bei mehrbasischen und mehrsäurigen Ampholyten hat man die Summen der K_a- und K_b-Werte in diese Formel einzusetzen.

Es gibt nun eine ganze Reihe weiterer Methoden, die zur Bestimmung isoelektrischer Punkte herangezogen werden und durch die Einfachheit der experimentellen Ausführung in den letzten Jahren namentlich in der Chemie der Eiweisskörper ein weites Anwendungsgebiet gefunden haben. Diese Methoden, die zum grossen Teil auf L. Michaelis zurückgehen, machen von der Erfahrungstatsache Gebrauch, dass die Oberflächenspannung, die Viskosität, das optische Drehungsvermögen, die Löslichkeit, Fällbarkeit und viele andere Eigenschaften der Kationen und Anionen von denjenigen der undissoziierten Moleküle bzw. der Zwitterionen stark verschieden sind. Es ist z. B. bei Proteinen üblich geworden, die h der optimalen Fällbarkeit, des Viskositätsminimums, des Quellungsminimums als isoelektrischen Punkt zu deuten.

Es haben sich aber dabei in einzelnen Fällen, auch bei verhältnismässig einfach gebauten Körpern wie Aminosäuren, Differenzen zwischen den nach verschiedenen Methoden erhaltenen h_i-Werten ergeben, für die eine theoretische Deutung noch ausstand[1]).

Eine solche habe ich in Gemeinschaft mit Herrn P. Jacob anlässlich einer Untersuchung über die Mutarotation der α-Glukose[2]) versucht. Wir fanden, dass das Stabilitätsmaximum der α-Glukose mit dem isoelektrischen Punkt dieses Zuckers, der aus seiner Säure- und Basendissoziationskonstante nach Gleichung (1) berechnet wurde, nicht übereinstimmt. Die Ursache wurde in der verschiedenen spezifischen Umlagerungsgeschwindigkeit der Kationen und Anionen erkannt. Als Beziehung zwischen dem isoelektrischen Punkt h_i und dem Stabilitätsmaximum, Viskositätsminimum usw. h_0 haben wir

$$h_0 = h_i \sqrt{\frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{\operatorname{tg} \alpha_2}} \tag{2}$$

angegeben, worin $\operatorname{tg} \alpha_1$ und $\operatorname{tg} \alpha_2$ die Neigungstangenten der Stabilitäts-,

1) Vgl. z. B. L. Michaelis, loc. cit., S. 57 f.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 389 ff. (1924).

Viskositätskurven usw. für Punkte von gleicher Ordinate auf beiden Seiten des Maximums bzw. Minimums bedeuten.

Zweck der vorliegenden Mitteilung ist es, die Gleichung (2), die wir ohne mathematische Ableitung mitgeteilt haben, theoretisch zu begründen und ihren Anwendungsbereich zu umschreiben. Denn es handelt sich dabei nur um eine Näherungslösung, die freilich, wie gezeigt werden soll, in vielen Fällen genügend genau ist.

Die strenge Berechnung soll für das Viskositätsminimum eines einbasischen und einsäurigen Ampholyten durchgeführt werden. Auf das Stabilitätsmaximum, das Quellungsminimum usw. lässt sich die folgende Ableitung sinngemäss ohne weiteres übertragen. Die Fragestellung lautet: „Bei welcher h liegt das Viskositätsminimum eines Ampholyten, wenn dessen Säure- und Basendissoziationskonstante sowie die spezifische Viskosität der Kationen, der Anionen und der undissoziierten Moleküle bekannt ist und wenn die Viskosität der anderen, überdies noch in Lösung vorhandenen Molekülgattungen daneben vernachlässigt werden kann?"

Es bedeute:

V = die totale, experimentell bestimmbare Viskosität.

c_1 = die Viskosität einer in bezug auf die undissoziierten Moleküle U 1 norm. Lösung des Ampholyten.

c_2 = die molare Viskosität der Kationen $A^{\cdot}$.

c_3 = die molare Viskosität der Anionen A'.

K_a = die Säure-, K_b = die Basendissoziationskonstante des Ampholyten, dessen Gesamtkonzentration A betragen möge.

Der Voraussetzung gemäss ist

$$V = c_1 \cdot U + c_2 \cdot A^{\cdot} + c_3 \cdot A'.$$

Überdies ist immer die Beziehung erfüllt

$$A = U + A^{\cdot} + A',$$

in der $A^{\cdot}$ und A' als Funktionen von U nach den Gleichungen

$$A^{\cdot} = K_b \cdot \frac{U}{K_w} \cdot h \quad \text{und} \quad A' = K_a \cdot \frac{U}{h}$$

ausgedrückt werden können.

Die Viskosität wird also in ihrer Abhängigkeit von der h dargestellt durch

$$V = A \cdot \frac{c_1 + c_2 \frac{K_b}{K_w} \cdot h + c_3 \cdot \frac{K_a}{h}}{1 + \frac{K_b}{K_w} \cdot h + \frac{K_a}{h}}.$$

Für das Viskositätsminimum (in der Regel ist $c_1 < c_2, c_3$) findet man auf Grund von $\frac{dV}{dh} = 0$

$$\frac{K_b}{K_w}(c_2 - c_1) - 2 \cdot \frac{K_a \cdot K_b}{K_w \cdot h_0}(c_3 - c_2) - \frac{K_a}{h_0^2}(c_3 - c_1) = 0.$$

Die Lösung dieser Gleichung, welche die Eingangs gestellte Frage unter den gemachten Voraussetzungen exakt beantwortet, lautet:

$$h_0 = \frac{K_a(c_3 - c_2) \pm \sqrt{K_a^2(c_3 - c_2)^2 + \frac{K_a \cdot K_w}{K_b}(c_2 - c_1) \cdot (c_3 - c_1)}}{(c_2 - c_1)} \quad (3)$$

In den praktisch vorkommenden Fällen hat man das +-Zeichen vor der Quadratwurzel zu wählen. Der zweiten Lösung kommt kein physikalischer Sinn zu.

Ist $c_2 = c_3$, so geht Gleichung (3) in (1) über. Wenn also die spezifische Viskosität der Anionen und Kationen oder deren Stabilität, Quellungsvermögen usw. zufällig gleich ist, so bleibt die bisher übliche Gleichsetzung von h_0 und h_i zu Recht bestehen:

$$h_0 = h_i = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} \cdot K_w}.$$

Ist K_a und $K_b \ll h_i$ sowie $c_1 \ll c_2$ und c_3, während c_2 und c_3 von gleicher Grössenordnung sind (Beispiel: Mutarotation), so wird

$$\frac{c_3 - c_1}{c_2 - c_1} = \frac{c_3}{c_2}$$

und man erhält die in der Untersuchung mit Herrn P. Jacob angeführte Gleichung

$$h_0 = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} \cdot K_w \cdot \frac{c_3}{c_2}} = h_i \sqrt{\frac{c_3}{c_2}}. \quad (4)$$

Sind c_1, c_2 und c_3 sämtlich von gleicher Grössenordnung, so verliert Gleichung (4) ihre Gültigkeit. In solchen Fällen hat man

$$h_0 = h_i \sqrt{\frac{c_3 - c_1}{c_2 - c_1}} \quad (5)$$

zu schreiben.

Es sei z. B. $h_i = 1{\cdot}00 \cdot 10^{-5}$ und $c_1 = 1$, $c_2 = 5$, $c_3 = 10$. Dann folgt für h_0 aus (5) in genauer Übereinstimmung mit der exakten Gleichung (3) $h_0 = 1{\cdot}50 \cdot 10^{-5}$, während Gleichung (4) den etwas zu niedrigen Wert $h_0 = 1{\cdot}41 \cdot 10^{-5}$ liefern würde.

Ist $K_a \lll h_i$ und $c_3 < c_2$, so gilt (4) bzw. (5) unverändert. Ist aber $K_a \geqq h_i$ und $c_3 \gtreqless c_2$, so muss man auf Gleichung (3) zurückgreifen. In diesem Falle ist die Beziehung zwischen h_0 und h_i durch die numerischen c-Werte allein nicht mehr darstellbar, sondern der Unterschied zwischen h_0 und h_i hängt überdies von K_a ab, und er kann, selbst wenn c_2 und c_3 von gleicher Grössenordnung sind, mehrere Zehnerpotenzen betragen.

Dieser für eine Prüfung der hier entwickelten Gleichungen offenbar besonders wichtige Fall ist aber der experimentellen Prüfung vorerst nicht zugänglich. Es hat nämlich den Anschein, als ob Ampholyte, bei denen $K_a \geqq h_i$ ist, in der Natur nicht vorkommen.

Über die Gleichgewichtsreaktion $Fe^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag$.

Von

N. A. Tananaeff.

(Übersetzt von G. Kistiakowski.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 15. 7. 24.)

Mit dieser Reaktion haben sich zunächst Luther und Kay[1]) beschäftigt, ihre Untersuchungen aber nicht zu Ende geführt. Später hat L. W. Pissarjewsky[2]) dieselbe Reaktion geprüft und gefunden, dass das Gleichgewicht von links nach rechts in 168 Stunden erreicht wird und die Konstante gleich 0·00792 ist. Der Wärmeeffekt wurde zu 8685 cal. bestimmt. Von rechts nach links konnte das Gleichgewicht nicht erreicht werden, da auch nach 384 Stunden die Grösse der Konstante nur 0·005 erreichte. Die angewendete Methode bestand darin, dass Kolben mit Lösungen längere Zeit (288, 384 Std.) im Thermostaten bei 25° rotiert wurden. Die Luft aus den Kolben wurde dabei nicht durch indifferente Gase verdrängt, wodurch die Oxydation des Ferrosalzes unvermeidlich war.

Im Jahre 1908 hat M. V. Dover auf Vorschlag von Prof. R. Abegg noch einmal diese Reaktion studiert und gefunden, dass: „die Einwirkung von Ferriion auf metallisches Silber in Sulfatlösungen führt bei 25·5° zu einem gut definierten Gleichgewicht“[3]), dessen Konstante gleich 0·01 ist.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 400 (1901).

[2]) Journ. d. russ. chem. Ges. **35**, 1204 (1903).

[3]) Das Gleichgewicht zwischen Ferro-Ferri und Silberion und metallischem Silber, Inaugural-Diss., Breslau 1908, S. 39.

In umgekehrter Richtung: „Die Einwirkung von Ferrosulfat auf Silbersulfat führt im allgemeinen zu keinem Gleichgewichtszustand“[1].

Als wahrscheinlichste Grösse für die Konstante gibt M. V. Dover 0·007 an, eine Grösse, die mit der von Pissarjewsky gefundenen gut zusammenfällt.

Nichtzusammenfallen der Konstanten (0·01 bis 0·007) erklärt der Verfasser durch Ausfallen des Eisenhydroxyds bei dem Verlaufe der Reaktion in Richtung von links nach rechts. Eigentlich hat M.V. Dover keine Konstante erhalten, die Übersicht des Zahlenmaterials gibt keine Gründe, die Konstante, wie das der Verfasser tut, auf 0·007 oder 0·01 festzusetzen. Es bleibt unklar, ob die Grösse 0·007 zu klein ist oder die Reaktion in der Richtung von rechts nach links aus ungeklärten Gründen zu weit fortschreitet und deshalb auch die Konstante zu hoch ausfällt.

Was die angewendete Methode anbetrifft, so wurden die Lösungen bei 25·5° im Thermostaten geschüttelt — in den meisten Fällen 24 Std., manchmal aber bis 530 Std. und sogar 36 Tage lang. Die Entnahme der Lösungen zur Analyse und Titration wurde im CO_2-Strome ausgeführt. Diese Vorsichtsmassregel hatte aber keine Bedeutung, da die Reaktion während vieler Stunden bei Luftzutritt verlief. Selbstverständlich wird dabei Ferro- zu Ferrisalz oxydiert und basisches Salz mit Eisenhydroxyd ausgefällt. Das wurde vom Verfasser beobachtet, der die Analysen des gelb gewordenen Silberpulvers ausführte und auf 0·1420 g Silber 0·0524 g Eisen (teilweise als Sulfat) gefunden hat. Je länger die Lösungen im Thermostaten blieben, desto deutlicher wurde die Erscheinung.

Im Jahre 1908 habe auch ich, auf Vorschlag von Prof. Pissarjewsky, diese Reaktion untersucht. Obgleich die von mir aus beiden Reaktionsrichtungen gewonnenen Werte für die Konstante etwas besser zusammenfielen und L. W. Pissarjewsky auf meine Versuchsergebnisse in einer seiner Arbeiten verwies[2], schien mir doch diese Reaktion manches Unaufgeklärte zu enthalten, weshalb ich in den Jahren 1911 und 1919 die Frage wieder mit vollständig veränderter Untersuchungsmethode in Angriff nahm.

Die Bereitung der Ausgangssubstanzen und Lösungen.

Ferrosulfat wurde hergestellt durch Auflösen von Elektrolyteisen in Schwefelsäure, das ich nach der Methode von Skrabal[3]) herstellte.

[1]) Loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **58**, 399 (1908).

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **42**, 396—397 (1903).

Aus saurer, ziemlich gesättigter Lösung wurde das Ferrosalz durch Alkohol ausgefällt[1]). Die ausgeschiedenen Kristalle wurden mit ausgekochtem und mit CO_2 gesättigtem Wasser gewaschen bis zur vollständigen Entfernung des Alkohols. Die dabei gewonnenen hellblauen Kristalle geben eine völlig farblose Lösung, die mit der Zeit sich grün färbt und später durch basisches Ferrisulfat braungelb wird. Aus diesem Grunde kann man schliessen, dass auch die grüne Färbung die angefangene Oxydation des Ferrosalzes bedeutet.

Um die für die Versuche nötige Lösung zu bekommen, wurde die abgewogene Menge Salz in ausgekochtem und mit CO_2 gesättigtem Wasser gelöst. In die Lösung wurde etwas Palladium eingetragen, das mit H_2 gesättigt war. Flaschen mit Lösung wurden auf eine Glasplatte gestellt, oben mit einer Glasglocke mit Tubus bedeckt, und aus dem Raume unter der Glocke die Luft durch CO_2 verdrängt.

Die in dieser Weise aufbewahrte Lösung änderte auch nach einem Monat ihre Farbe nicht und gab keine Färbung mit NH_4CNS. Die am Ende der Titration gewonnene hellrosa Färbung von $KMnO_4$ bleibt während mehrerer Stunden unverändert, was auf die Reinheit des Salzes hinweist.

Als Ag_2SO_4 wurde ein Präparat von Kahlbaum genommen, und die ausgeführte Prüfung der Reinheit ergab sehr gute Resultate. Der Titer der Ag_2SO_4-Lösungen wurde gravimetrisch im Gooch-Tiegel bestimmt. Mit Ag_2SO_4-Lösungen wurde der Titer der NH_4CNS (0·1 bis 0·05 norm.)-Lösungen nach Volgardt bestimmt.

Zur Herstellung der Ferrisulfatlösung wurde das wasserfreie Präparat von Kahlbaum genommen. Die Analyse zeigte, dass verschiedene Proben 1·2 bis 1·5% Eisen mehr enthalten (als Hydroxyd), als die stöchiometrische Formel verlangt. In solchen Fällen wurde bei der Berechnung des Titers nur die an H_2SO_4 gebundene Eisenmenge gerechnet.

Es wurden auch Salzpräparate hergestellt, die äquivalente Mengen Säure und Eisen enthielten. Es wurde zu diesem Zweck zur konzentrierten Salzlösung die fehlende Menge H_2SO_4 zugesetzt und die Lösung bei 25 bis 35° unter Glocke bei Anwesenheit von wasserentziehenden Substanzen im trockenen Luftstrome eingedampft. Solche Präparate enthielten weniger als 0·1% überschüssiges Eisen. Wie Ag_2SO_4, so auch $Fe_2(SO_4)_3$ wurden in ausgekochtem, mit CO_2 gesättigtem Wasser gelöst und unter Glocke in CO_2-Atmosphäre aufbewahrt.

[1]) Alkohol wird in Kristallen sehr fest gebunden und nur durch sehr langes Waschen entfernt, da er aber bei der Titration stört, ist seine völlige Entfernung unentbehrlich.

Silber in Pulverform habe ich nach von mir ausgearbeitetem[1] elektrolytischer Methode hergestellt. Solches Silber ist schwammig, hat grosse Oberfläche und ist sehr reaktionsfähig. Für die Bestimmung der Konstante in N_2-Atmosphäre wurden alle Lösungen wie bei CO_2 hergestellt, nur wurde die Luft durch Stickstoff verdrängt. Arbeit mit N_2 ist wegen seiner Leichtigkeit, besonders bei 45°, sehr schwierig.

Arbeitsmethode.

Die Versuche wurden im Thermostaten bei 0°, 25°, 45° ausgeführt. Dickwandige, aussen mit Asphaltlack gestrichene Kölbchen waren mit geschliffenen Stöpseln versehen, die oben eine Vertiefung hatten, um sie an den Kolbenhals mit Seidenfaden zu befestigen. Über den Stöpseln wurden Gummikappen aufgezogen, mit Draht am Kolbenhalse befestigt und die Analysen nur aus den Kolben entnommen, bei denen die Stöpsel unter der Kappe trocken blieben.

In die Kolben wurde vor der Füllung indifferentes Gas eingeleitet bis zur vollständigen Verdrängung der Luft. Die Analysenproben wurden immer im Strome desselben Gases durch mit diesem Gase gefüllte Pipetten entnommen, die Titration aber immer im CO_2-Strome ausgeführt.

Für die Konzentration des Ferriions wurde der Mittelwert aus zweien eingesetzt, die aus gefundenen $Ag^{\cdot}$- und $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen berechnet werden konnten.

Gerechnet wurde mit der Formel $K = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_3}$[2], wo C_1 und C_2, $Ag^{\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot}$ Gleichgewichtskonzentrationen bedeuten und C_3 die durch Berechnung gefundene $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration ist. Dieser Wert müsste von der Art der Berechnung (aus $Ag^{\cdot}$- oder $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentrationsdifferenzen) unabhängig sein. In Wirklichkeit war eine kleine Differenz zwischen beiden Werten vorhanden und für die Formel musste der Mittelwert genommen werden.

Das Gleichgewicht wird im allgemeinen sehr schnell erreicht, besonders von links nach rechts, was z. B. aus weiter unten zu be-

[1] Journ. d. russ. chem. Ges. **40**, 197 (1908); Chem. Zentralbl. **1908**, II, 385.

[2] Die Formel $K = \frac{C_1 C_2}{C_3}$ war für die Berechnungen verwendet, um Resultate dieser Arbeit mit denen von Pissarjewsky von Dover besser vergleichen zu können. Es wäre richtiger, nach der Formel $K = \frac{C_3}{C_1 C_2}$ zu rechnen. Bei der Bearbeitung der thermochemischen Versuchsergebnisse wurden für die Gleichgewichtskonstante die nach der letzten Gleichung berechneten Werte eingesetzt.

sprechenden thermochemischen Bestimmungen zu ersehen ist. Aus diesem Grunde genügte es, die Kolben im Thermostaten nur solange zu rotieren, bis sie und ihr Inhalt dessen Temperatur angenommen hatten, wofür $^1/_2$ Std. genügte.

Praktisch war man gezwungen, die Bestimmung der Konstante erst nach 2—5 Std. auszuführen, hauptsächlich wegen sehr langsamen Absetzens des pulverförmigen Silbers. Je vollständiger Silber abgesetzt war, desto schneller und klarer liessen sich die Lösungen filtrieren, desto sicherer waren die Resultate[1]).

Vor 2 Std. die Bestimmung der Konstante auszuführen, war aus diesem technischen Grunde unbequem. Nach 5 Std., besonders bei 45°, störten die Erscheinungen der Oxydation und Hydrolyse. Nichtsdestoweniger wurde die Rotierung im Thermostaten zur Bestimmung des Einflusses längerer Reaktionsdauer mehr als 5 Std., meistens bis 24 Std. fortgesetzt.

Ich habe über 100 Bestimmungen der Konstanten (in Luft, in CO_2 und N_2) ausgeführt. Die besonders charakteristischen Versuchsergebnisse sind in Tabellen 1—6 enthalten.

Besprechung der Versuchsergebnisse.

Das in den Tabellen enthaltene Zahlenmaterial lässt folgern, dass, wenn die Reaktionslösung durch ein indifferentes Gas von der Luft geschützt wird und im Thermermostaten nicht länger als 5 Std. bleibt, ein wohldefinierter Gleichgewichtszustand erreicht wird. Zahlen, die ihn charakterisieren, sind sehr konstant, und die Werte für die Gleichgewichtskonstante, aus beiden Reaktionsrichtungen gewonnen, stimmen sehr gut überein. Auf Grund dieser Tatsachen und auch, weil die aus $Fe^{\cdot\cdot}$- und $Ag^{\cdot}$-Konzentrationen berechneten $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Konzentrationen keine grossen Differenzen ergeben, kann man die mittleren Werte für die Konstante bei allen drei Temperaturen ableiten: $K_{0^\circ} = 0{\cdot}0019$; $K_{25^\circ} = 0{\cdot}0060$; $K_{45^\circ} = 0{\cdot}0110$ (siehe Fig. 1)[2]).

Je länger die Lösungen im Thermostaten bleiben, desto undefinierbarer werden die Ergebnisse, desto mehr weichen $Fe^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, und demzufolge auch die aus diesen berechneten $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Konzentrationen voneinander ab.

---

[1]) Zur Filtration wurde ein spezielles Filter konstruiert, das mittels Gummischlauchs auf die Pipettenspitze aufgesetzt werden konnte.

[2]) Die Formel $k = \frac{C_3}{C_1\,C_2}$ ergibt: $K_{0^\circ} = 526{\cdot}3$; $K_{25^\circ} = 166{\cdot}7$; $K_{45^\circ} = 90{\cdot}9$ — natürlich sind die aus beiden Formen berechneten Werte reziprok zueinander.

Bestimmung d

Tabelle 1. A. In Abwesenhe

Nr. der Versuche	Anfangskonzentrationen		Konzentrationen im Gleichgewichtszustand			
	$Fe^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (aus $Fe^{\cdot\cdot}$)	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (aus $Ag^{\cdot}$)
1	0·00695	0·01076	0·00391	0·00772	0·00304	—
2	—	—	0·00472	0·00979	0·004548	—
3	0·00556	0·00861	0·00363	0·00633	0·00193	0·00228

Tabelle 2. B. In Kohle

Nr. der Versuche	$Fe^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (aus $Fe^{\cdot\cdot}$)	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (aus $Ag^{\cdot}$)
4	0·025392	0·034330	0·007110	0·016025	0·018282	0·018305
5	0·025402	0·034330	0·0070561	0·015923	0·018346	0·018407
6	0·025392	0·034330	0·0069475	0·015869	0·018444	0·018461
7	0·038827	0·036350	0·013639	0·011150	0·025188	0·02520
8	0·044003	0·034330	0·018109	0·008440	0·025895	0·025890
9	0·044003	0·034330	0·018029	0·008366	0·025974	0·025964
10	0·066005	0·025748	0·042850	0·0028118	0·023155	0·022976

Tabelle 3. In Stickstof

Nr. der Versuche	$Fe^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (aus $Fe^{\cdot\cdot}$)	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (aus $Ag^{\cdot}$)
11	0·035988	0·035951	0·012028	0·012001	0·023960	0·023950
12	0·035988	0·035951	0·012020	0·012010	0·023968	0·023941
13	0·035988	0·035951	0·012015	0·012000	0·023973	0·023951

Bestimmung d

Tabelle 4. A. In CO

Nr. der Versuche	$Fe^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (aus $Fe^{\cdot\cdot}$)	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (aus $Ag^{\cdot}$)
14	0·038827	0·036350	0·008670	0·006190	0·030157	0·030160
15	0·026320	0·034430	0·003650	0·011770	0·022670	0·022657
16	0·025292	0·032105	0·003822	0·010645	0·021480	0·021460
17	0·026187	0·033045	0·003807	0·010650	0·022388	0·022395
18	0·066005	0·025748	0·041234	0·0009022	0·024771	0·024846

Tabelle 5. B. In N

Nr. der Versuche	$Fe^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (aus $Fe^{\cdot\cdot}$)	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (aus $Ag^{\cdot}$)
19	0·026199	0·034330	0·003645	0·011773	0·022554	0·022557
20	—	—	—	—	—	—
21	0·026320	0·034430	0·003645	0·011765	0·022675	0·022665

Bestimmung d

Tabelle 6. In CO

Nr. der Versuche	$Fe^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (aus $Fe^{\cdot\cdot}$)	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (aus $Ag^{\cdot}$)
22	0·025402	0·034330	0·009560	0·018380	0·015842	0·015950
23	0·026270	0·034330	0·010000	0·018001	0·016270	0·016330
24	0·026270	0·034330	0·009916	0·018010	0·016354	0·016320
25	0·044003	0·034330	0·021132	0·011394	0·022871	0·022936
26	0·044003	0·034330	0·019982	0·009561	0·022021	0·024769
27	0·044003	0·034330	0·021940	0·009000	0·022060	0·025330

[1]) Konzentration von $Fe^{\cdot\cdot}$ ist nach $Ag^{\cdot}$ berechnet, da die Differenz zwischen Konzentratio

onstante bei 25°.

nes indifferenten Gases.

$K = \frac{C_{Fe^{\cdot\cdot}} \cdot C_{Ag^{\cdot}}}{C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}$ $\rightarrow$ $K_1 \cdot 10^4$	$\leftarrow$ $K_2 \cdot 10^4$	Zeitdauer der Reaktion in Std.	Konzentrationen im Gleichgewichtszusand				Konzentration der Anfangslösung $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	Mittlere Konstantengrösse $K \cdot 10^4$
			$Fe^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (nach $Fe^{\cdot\cdot}$)	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (aus $Ag^{\cdot}$)		
99·3	79	18	0·00496[1])	0·00496	—	0·00312	0·00808	89
01	67	69	0·00977	0·00977	—	0·01433	0·0241	84
20	—	—	—	—	—	—	—	120

äureatmosphäre.

62·3	57·6	1 3/4	0·020830	0·020871	0·075519	0·075478	0·096349	59·95 (60)
61·1	58·9	3	0·022025	0·022102	0·082695	0·082618	0·10472	60 (60)
59·7	60·9	4	0·022370	0·022400	0·082350	0·082320	0·10472	60·3 (60)
60·4	60·3	5	0·020917	0·020893	0·072432	0·072456	0·093349	60·3 (60)
59·0	59·5	10	0·021289	0·021603	0·076003	0·076029	0·097292	59·3 (59)
58·1	58·1	15	0·020920	0·020945	0·075429	0·075404	0·096349	58·1 (58)
52·3	63·3	25	0·018910	0·019830	0·058780	0·059700	0·078609	57·8 (58)

tmosphäre.

60·3	59·7	5	0·021188	0·021180	0·075161	0·075169	0·096349	60·0 (60)
60·3	59·4	5	0·021130	0·021149	0·075219	0·075200	0·096349	59·9 (60)
60·2	59·5	5	0·021165	0·021150	0·075184	0·075199	0·096349	59·85 (60)

onstante bei 0°.

tmosphäre.

17·8	19·1	2	0·012710	0·012715	0·084578	0·084583	0·097293	18·5 (19)
18·9	19·0	5	0·012610	0·012591	0·083758	0·083739	0·096349	18·96 (19)
18·9	18·8	7	0·012553	0·012547	0·083802	0·083796	0·096349	18·9 (19)
18·1	17·9	12	0·012236	0·012266	0·084083	0·084113	0·096349	18·0 (18)
15·0	15·8	15	0·010320	0·010387	0·067320	0·067987	0·078307	15.4 (15)

tmosphäre.

19	18·6	5	0·012461	0·012501	0·083848	0·083888	0·096349	18·8 (19)
—	18·6	5	0·012488	0·012494	0·083855	0·083861	0·096349	18·6 (19)
18·9	18·6	5	0·012472	0·012476	0·083873	0·083877	0·096349	18·7 (19)

onstante bei 45°.

tmosphäre.

109	110·4	2	0·029180	0·029292	0·077018	0·077013	0·10631	109·9 (110)
109·6	110·7	2	0·027650	0·027724	0·068996	0·069070	0·096720	110·3 (110)
109·4	110·9	2	0·027670	0·027750	0·068970	0·069050	0·096720	110·2 (110)
105·0	104·6	7	0·023845	0·024806	0·054462	0·053501	0·078307	104·8 (105)
74·3	56·6	15	0·018445	0·026668	0·051941	0·060164	0·078609	65·5 (66)
66·4	25·5	22	0·012934	0·025276	0·053333	0·067775	0·078609	45·9 (46)

es Ferro- und Silbersalzes zu gross war.

Die Hauptrolle spielt dabei die unvermeidliche Oxydation des Ferrosalzes, was besonders deutlich bei den Versuchen ohne Schutzgas hervortritt, aber auch wenn dieses letztere vorhanden ist, wegen der Gasdiffusion nicht ganz auszuschliessen ist.

Es war möglich dies auch direkt nachzuweisen durch Rotieren im Thermostaten einer reinen $FeSO_4$-Lösung: Nach 24 Std. färbt sich die Lösung gelbbraun (bei 45° im N_2 entstand die Färbung schon nach 6 Std. und deshalb wurde die Konstante bei dieser Temperatur nur in CO_2 bestimmt).

Auch eine andere Erscheinung wirkt störend bei längerem Verbleiben im Thermostaten — das Ferrisalz wird weitgehend hydrolysiert, und kolloidales Ferrihydroxyd reagiert nicht mit Silber. Bei sehr langer

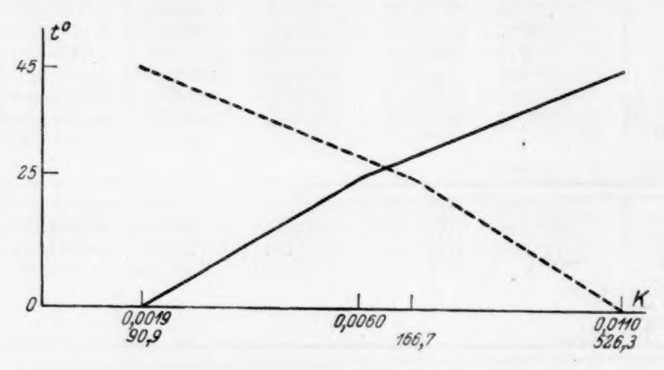


Fig. 1.

Reaktionsdauer wird das Hydroxyd koaguliert und schlägt sich flockenartig auf dem Silberpulver nieder. Besonders merklich wird diese Erscheinung in verdünnteren Lösungen.

Nicht ohne Bedeutung bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstante ist das überschüssige Eisenhydroxyd, das in gewöhnlichen $Fe_2(SO_4)_3$-Präparaten enthalten ist. Z. B. im Versuch Nr. 11 enthielt das Ferrisalz 1·5% mehr Eisen, als nach der jodometrischen Methode gefunden wurde. [Diese Methode lässt nur die der anwesenden Menge Säure äquivalente Menge Eisen bestimmen[1]]. Wenn für die Berechnung der Gleichgewichtskonstante die gravimetrische Eisenbestimmung herangezogen wird (wie das gewöhnlich geschieht), so wird die Konstante kleiner: 0·00582 statt 0·0060.

[1]) Jodometrische Bestimmung muss in diesem Falle in Abwesenheit freier Säure ausgeführt werden. Vgl. Tananaeff, Lehrb. d. Massanalyse, 2. Aufl., S. 145.

Der Vergleich der in N_2 und CO_2 erhaltenen Versuchsergebnisse zeigte, dass die Differenz zwischen ihnen äusserst gering ist — weshalb weiter hauptsächlich (bei 45° ausschliesslich) mit CO_2, als schwererem und leichter zu bekommendem Gase gearbeitet wurde.

Wärme der Reaktion $Ag_2SO_4 + 2FeSO_4 = 2Ag + Fe_2(SO_4)_3$.

Die Herstellung der Lösungen für die Bestimmung der Wärme der Reaktion, ihre Aufbewahrung und alle Vorsichtsmassregeln waren dieselben wie bei der Bestimmung der chemischen Gleichgewichtskonstante.

Die Bestimmung wurde in CO_2 ausgeführt, die zunächst durch ein langes Schlangenrohr im Wasser von Zimmertemperatur strömte. Auf die Versuchstemperatur übte die CO_2 keinen Einfluss aus. Die Reaktion war zu Ende im Mittel nach $2^3/_4$ [1]) Minuten nach der Mischung. Für die Bestimmung wurde ein Bertellotsches Kalorimeter verwendet.

Versuch I.

Gemischt wurden 250 ccm $FeSO_4[C_{Fe^{\cdot\cdot}} = 0.10828]$
250 ccm $Ag_2SO_4[C_{Ag^{\cdot}} = 0.046557]$
Temperaturerhöhung = 0·162°
Wärmemenge für 1 Grammatom Ag = 7868 cal.

Versuch II.

Lösungen wie im Versuch I.
Temperaturerhöhung = 0·162°
Wärmemenge für 1 Grammatom Ag = 7868 cal.

Versuch III.

Lösungen wie im Versuch I.
Temperaturerhöhung = 0·162°
Wärmemenge für 1 Grammatom Ag = 7868 cal.

Im Mittel ist also die Wärmetönung der Reaktion = 7868 cal. für 1 Grammatom Ag.

Die Gleichung von van't Hoff:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

lässt q berechnen, wenn K_2 und K_1 bekannt sind; andererseits, wenn wir q wissen, können wir $K_2 : K_1$ berechnen, d. h. aus der Gleichgewichtskonstante bei einer Temperatur die für eine andere berechnen.

---

[1]) Nach Angaben von L. W. Pissarjewsky ist die Temperaturerhöhung zu Ende nach 2 Minuten. Journ. d. russ. chem. Ges. **35**, 1212 (1903); Zeitschr. f. anorg. Chemie **58**, 404 (1908).

Durch Ersatz der natürlichen Logarithmen durch dekadische kann die van't Hoffsche Formel zur folgenden Form gebracht werden:

$$q = -4{\cdot}584 \cdot \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{K_2}{K_1} .$$

Von uns für die Konstante bei 0° und 25° erhaltene Werte ergeben:

$$q = \frac{-4{\cdot}584 \cdot 273 \cdot 298}{-25} \cdot \log \frac{526{\cdot}3}{166{\cdot}7} = 7447{\cdot}5 \text{ cal.}$$ [1]

statt gefundenen 7868 cal.[2]. Eine beträchtlichere Differenz ergibt sich, wenn wir die Werte für 0° und 45° in die Formel einsetzen:

$$q = \frac{-4{\cdot}584 \cdot 273 \cdot 318}{-45} \log \frac{526{\cdot}3}{90{\cdot}9} = 6744{\cdot}7 \text{ cal.}$$ [1]

Dieselbe Formel anders geschrieben ergibt:

$$\log \frac{K_2}{K_1} = -q \frac{T_2 - T_1}{4{\cdot}584 \cdot T_1 \cdot T_2} .$$

Daraus folgt: $\frac{K_0}{K_{25}} = 3{\cdot}37$ (statt 3·16) und $\frac{K_{25}}{K_{45}} = 2{\cdot}3$ (statt 1·84). Angenommen $K_{25} = 166{\cdot}7$ berechnen wir Konstanten für 0° zu 561·8 (statt 526·3); für 45° = 72·5 (statt 90·9).

Die Berechnungen nach der Formel von van't Hoff für die höhere Temperatur ergeben also viel grössere Abweichungen als die für die niedrige.

Zusammenfassung.

1. Die Reaktion $Fe^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag$ ist umkehrbar und hat eine wohldefinierte Gleichgewichtskonstante:

$K_{0^\circ} = 0{\cdot}0019\,(526{\cdot}3)$; $K_{25^\circ} = 0{\cdot}0060\,(166{\cdot}7)$; $K_{45^\circ} = 0{\cdot}0110\,(90{\cdot}9)$.

2. Die Wärmetönung der Reaktion ist = 7868 cal. für 1 Grammatom Ag.

3. Die nach der Gleichung von van't Hoff berechneten Werte für die Konstanten stimmen befriedigend mit den experimentell gefundenen überein.

---

[1] Vgl. Fussnote 2, S. 53.

[2] Spätere Untersuchung zeigte, dass es richtiger wäre $K_0 = 0{\cdot}0018$ und $K_{25} = 0{\cdot}0061$ zu setzen. Dann ist $q = 7904{\cdot}2$ cal. statt 7868.

Kiew, Chemisches Laboratorium des Polytechnischen Instituts.

Über die Festsetzung der Verbrennungswärme von Normalsubstanzen.

Von

W. Jaeger und H. v. Steinwehr.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Eingegangen am 22. 10. 24.)

Zur Eichung von Verbrennungskalorimetern werden in der Praxis Normalsubstanzen benutzt, deren Verbrennungswärme durch absolute Messungen ermittelt werden muss. Als solche Normalsubstanzen sind hauptsächlich Benzoesäure, Naphtalin und Rohrzucker in Vorschlag gebracht worden; doch gehen die von verschiedenen Autoren für diese Substanzen ermittelten Verbrennungswärmen auch relativ so weit auseinander[1]), dass man bei Benutzung der drei Substanzen keine Übereinstimmung der Eichungen erreichen kann. Man hat sich daher neuerdings darüber geeinigt[2]), nur die am besten für diesen Zweck geeignete Benzoesäure als Normalsubstanz zu empfehlen, und die „Commission pour l'Etablissement d'un étalon thermochimique“[3]) hat 1922 in Brüssel als Verbrennungswärme für diese Substanz den aus den Messungen von Dickinson[4]) abgeleiteten Wert 6319 $cal._{15°}/g$ (im Vakuum gewogen) angenommen. Die vom Bureau of Standards in Washington hergestellte Normalsubstanz wird in Europa vom „Bureau de l'Institut International d'étalons physico-chimiques“ in Brüssel vertrieben. Die Festsetzung der Komission, zu der Matignon (Paris), Scarpa (Turin), Schläpfer (Zürich), Swarts (Gent), Swientoslawski (Warschau) und Verkade

[1]) Vgl. die kritische Zusammenstellung von F. Henning, Zeitschr. f. physik. Chemie **97**, 467 (1921).

[2]) Vgl. W. A. Roth, Naturwissenschaften **12**, 622 (1924).

[3]) Unterkommission der Union „internationale“ de la chimie pure et appliquée, die vom 25. Juni bis 2. Juli 1922 in Lyon tagte.

[4]) H. C. Dickinson, Bull. Bur. of Stand. **11**, 190 (1915).

(Rotterdam) gehören, berücksichtigt also unter Ausschluss aller übrigen Messungen, auch derjenigen von Emil Fischer und F. Wrede, nur die Bestimmung von Dickinson im Bureau of Standards.

Im folgenden soll aus den oben angegebenen Gründen auch nur die Verbrennungswärme der Benzoesäure behandelt werden.

Um die Verbrennungswärme absolut zu messen, muss der Wasserwert des zu den Messungen benutzten Kalorimeters mit grosser Genauigkeit bekannt sein. Zur Bestimmung des Wasserwertes ist unzweifelhaft die elektrische Eichung am zuverlässigsten. Denn wenn der Wasserwert aus den einzelnen Teilen des Kalorimeters berechnet werden soll, so ist zu beachten, dass die Metallmassen ungefähr 10% des gesamten Wasserwertes betragen. Wenn man also den Wasserwert auf 0·1 Promille genau berechnen will, muss die spezifische Wärme der Metallmassen auf 1 Promille bekannt sein, was im allgemeinen sicher nicht der Fall ist. Ausserdem besteht eine Unsicherkeit darin, dass man nicht weiss, wie weit die in Betracht kommenden Metallmassen sich erstrecken.

Die elektrische Eichung des Kalorimeters, die zum ersten Male von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführt wurde[1]), bietet die einzige Möglichkeit, diese Unsicherheit zu vermeiden. Die Messgenauigkeit wird ausserdem erheblich erhöht, wenn man anstelle des Quecksilberthermometers ein Platinthermometer benutzt. Die Genauigkeit der Eichung kann auf mindestens $^1/_2$ Promille geschätzt werden.

Die Eichung des Verbrennungskalorimeters, das von Fischer und Wrede[2]) zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Normalsubstanzen verwendet worden ist, wurde von der Reichsanstalt unter Zugrundelegung der deutschen gesetzlichen elektrischen Einheiten mittels eines Platinthermometers ausgeführt. Da dasselbe Thermometer auch bei der Messung der Verbrennungswärmen benutzt wurde, fällt die Temperaturskale bei diesen Bestimmungen heraus. Die Messungen von Fischer und Wrede[3]) ergeben die Verbrennungswärmen direkt in Joule. Sie finden für Benzoesäure (7 Messungen) 26475 Joule/g (vac.). Später veröffentlichte Messungen (7 Beobachtungen) von Wrede[4]) ergaben 26466 Joule/g (vac.). Als Genauigkeitsgrenze geben sie $^1/_2$ Promille an. Mittelt man beide Werte, so erhält man 26470 Joule/g.

---

[1]) Jaeger und v. Steinwehr, Verh. d. d. Physik. Ges. **5**, 50 (1903) (Eichung mit Quecksilberthermometer) und Ann. d. Physik **21**, 23 (1906) (Eichung mit Platinthermometer).

[2]) E. Fischer und F. Wrede, Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 218 (1909).

[3]) Loc. cit.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 81 (1911).

Eine weitere, sehr sorgfältige Bestimmung der Verbrennungswärme der Benzoesäure ist später (1915) von Dickinson (loc. cit.) im Bureau of Standards in Washington veröffentlicht worden. Dickinson berechnet die Wärmekapazität seines Kalorimeters aus den einzelnen Teilen desselben, wobei aber die Wärmekapazität der Bombe auf einem indirekten Wege in elektrischen Einheiten bestimmt war. Die zweite der oben erwähnten Unsicherheiten bleibt also hierbei bestehen. Er gibt daher seine Resultate nicht in Joule, sondern in 20°-Kalorien an. Für die Verbrennungswärme der Benzoesäure, in Luft mit Messinggewichten gewogen, findet er als Mittel aus vier Serien (39 Beobachtungen) 6329 $cal._{20°}/g$; dies ergibt, auf das Vakuum bezogen, 6324·3 $cal._{20°}/g$. Die höchsten Abweichungen gehen bis über 1 Promille. Die Genauigkeit des Mittelwertes ist mindestens $^1/_2$ Promille.

Die Zahlen von Fischer-Wrede und von Dickinson sind nicht ohne weiteres vergleichbar. Eine derselben muss mit Hilfe des elektrischen Wärmeäquivalents umgerechnet werden. Nimmt man hierfür die Zahl 4·181 als Wärmekapazität des Wassers bei 20°, die Dickinson aus seinen Kalorimetermessungen abgeleitet hat, so findet man für die Bestimmungen des Bureau of Standards 26442 Joule/g, nimmt man dagegen die in der Reichsanstalt für 20° gefundene Zahl 4·180, so ergeben sich 26436 Joules. Diese beiden Zahlen für die Verbrennungswärme unterscheiden sich um 0·24 Promille; welche von beiden den Vorzug verdient, ist nicht zu entscheiden; hierin besteht schon eine Unsicherheit in der Vergleichung der in Deutschland und Amerika erhaltenen Resultate. Wählt man die erstere der beiden Zahlen, weil der von Dickinson angegebene Wert sich auf das von ihm benutzte Kalorimeter bezieht, so ergibt sich folgende Zusammenstellung[1]):

	Joule/g	Promille
Fischer und Wrede .	26470	+ 0·5
Dickinson	26442	— 0·5
Mittel	26456 = 6322·8 $cal._{15°}$[2])	

Die Abweichung der in Amerika und Deutschland gefundenen Werte vom Mittel übersteigt also nicht die Genauigkeitsgrenze der

[1]) Vgl. auch die Zusammenstellung bei Henning, loc. cit., die im wesentlichen dasselbe Resultat (in Kalorien) ergibt.

[2]) Für die Umrechnung in Kalorien ist der von der Reichsanstalt gefundene Faktor $4{\cdot}184_2$ benutzt worden.

Einzelwerte. Die Zahl 6323 stimmt fast genau mit dem von Henning (loc. cit.) angegebenen Mittelwert 6322 überein, weicht aber von dem durch die Kommission angenommenen Dickinsonschen Wert über $^1/_2$ Promille ab.

Alle anderen Messungen der Verbrennungswärme von Benzoesäure kommen gegenüber den beiden vorstehend angeführten Untersuchungen weniger in Betracht. Die einzige Bestimmung, bei der gleichfalls das Kalorimeter elektrisch geeicht wurde, ist von Roth[1]) ausgeführt worden; doch weist er selbst darauf hin, dass seine elektrische Messeinrichtung nicht den höchsten Anforderungen entsprach, und gibt 1 Promille als Genauigkeitsgrenze an. Alle anderen Beobachter haben den Wasserwert des Kalorimeters berechnet oder in einer anderen Weise kalorimetrisch bestimmt[2]).

Wir wenden uns nun zu den Beschlüssen der Kommission und zu der Kritik, welche die Zahlen von Fischer-Wrede und die Eichung der Reichsanstalt in der Literatur erfahren haben (siehe die Zusammenstellung in Anm. 3).

Wie oben gezeigt wurde, liegen die Abweichungen der Zahlen von Fischer-Wrede und Dickinson vom Mittel nahe an der Genauigkeitsgrenze. Will man das aber nicht zugeben, sondern annehmen, dass eine tatsächliche Differenz besteht, so darf dieselbe nicht ohne

---

1) Lieb. Ann. **407**, 112 (1914).

2) Von den anderen Autoren, welche die Verbrennungswärme absolut gemessen haben, sind folgende Zahlen angegeben worden: Fries 6326, Swientoslawski 6306, Roth 6331, Stohmann 6323, Berthelot 6322 bzw. 6337 (vgl. Henning, loc. cit.).

3) Literaturzusammenstellung: W. Swientoslawski und H. Starczewska, Bull. Soc. Chim. de France (4) **31**, 654 (1922). Il nous semble de plus en plus probable que la constante du calorimètre obtenue par ces auteurs (Jaeger und v. Steinwehr) est trop haute, d'où vient que les valeurs de la chaleur de combustion données par Emil Fischer et Wrede sont de même trop hautes. W. Swientoslawski fit remarquer cette circonstance à M. Fischer et à M. Jaeger pendant son séjour à Berlin (1914) . . . . Ce désaccord a une grande importance. Il démontre que la méthode électrique de mesure employée par Jaeger et Steinwehr pour la détermination de la valeur calorifique du calorimètre est moins exacte que les différentes méthodes calorimétriques permettant d'exprimer la constante du calorimètre en calories. C'est pourquoi il nous semble que la chaleur de combustion des composés organiques et des combustibles doit être exprimée pour le moment en calories et non en joules. — S. 664. Résumé III. La comparaison des données de E. Fischer et Wrede avec celles de Dickinson démontre que les mesures électriques de la constante du calorimètre de Fischer, faites par MM. Jaeger et v. Steinwehr, donnèrent des résultats trop hauts. — Vgl. auch Physik. Ber. **4**, 372 (1923). Die von Jaeger und v. Steinwehr nach der elektrischen Methode bestimmte Kalorimeterkonstante ist zu hoch, dementsprechend sind auch die von E. Fischer und Wrede angegebenen Verbrennungswärmen zu hoch.

weiteres auf die Eichung geschoben werden. Als andere Faktoren für die Erklärung der Differenz kämen noch in Betracht: 1. Die bis zu einem gewissen Grade willkürliche Umrechnung der Zahlen, 2. Unterschiede der zur Verbrennung benutzten Substanzen, 3. Ausführung der Verbrennungsversuche selbst.

Die Kommission aber berücksichtigt nur die von Dickinson gefundenen Zahlen, und in den unten angegebenen Literaturstellen (Swientoslawski, Verkade, Roth) wird die Ansicht vertreten, dass die Werte von Fischer-Wrede und die Eichung der Reichsanstalt nicht als vollwertig angesehen werden können. Gründe werden jedoch für dieses Urteil nicht angegeben; es kann etwa auf die Formel gebracht werden: Da sich die Werte von Fischer-Wrede und Dickinson um ungefähr 1 Promille unterscheiden, so müssen die Werte von Fischer-Wrede und demnach die Eichung der Reichsanstalt unrichtig gewesen sein. Gegen ein derartig ungewöhnliches Vorgehen müssen wir uns entschieden verwahren.

Falls man diese Differenz wirklich für erheblich hält, kann man sie nicht durch einen Kommissionsbeschluss oder durch Diskussion beseitigen, sondern es bleibt nur der Weg übrig, dass beide staatlichen

---

Bei dem jetzigen Stand sollten die Werte nur in Kalorien und nicht in Joule angegeben werden.

P. E. Verkade, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas **42**, 205 (1923). The present international value for the heat of combustion of bencoic acid, namely

$6319 \text{ cal.}_{15°}/\text{g}$ (vac.) $6324 \text{ cal.}_{15°}/\text{g}$ (air)

which is provisionally accepted until new absolute determinations can be made is that found by Dickinson in **1914**, as a result of his excellent research ... The remaining values for the heat of combustion of bencoic acid — all less reliable than that of Dickinson ...

Chem. Weekbl., Deel **19**, Nr. 38 (1922). ... benevens over Hennings „2e Duitsche basis", welke op zeer subjective berekeningen berust en bedoeld was om de „Duitsche basis" van Fischer en Wrede te vervangen. ... eensdeels was thans uitgemacht, dat de Duitsche basis onjuist en derhalve ten eenenmale onbruikbaar is, niet alleen bij electrische ijking door Jaeger en Von Steinwehr, doch ook bij de eigenlijke verbrandingswarmte-bepalingen door Fischer en Wrede zijn hier — onbegrijpelijke en niet meer naspeurbare — fouten gemaakt.

W. A. Roth, loc. cit., S. 652. Es scheint aber, dass damals bei der elektrischen Eichung der Reichsanstalt eine andere kleine, nicht sicher bekannte Ungenauigkeit untergelaufen war. Messungen, die seitdem namentlich in Amerika angestellt worden sind, wiesen darauf hin, dass die ersten Eichwerte in Joules um 1 bis 2 Promille zu hoch waren. ... Als die wissenschaftliche Arbeit nach dem Kriege wieder aufgenommen wurde, und die Einwände gegen die erste PTR-Basis durch die Messungen von Dickinson und Swientoslawski immer präziser wurden und sich wiederholten ...

Institute (Bureau of Standards und Physikalisch-Technische Reichsanstalt) die Messungen unter Benutzung derselben Substanz wiederholen.

Bei dieser Gelegenheit möchten wir auch noch auf den von der Kommission ausgesprochenen Wunsch[1]) hinweisen, dass das Wärmeäquivalent in elektrischen Einheiten mit genügender Genauigkeit bestimmt wird. Die Kommission übersieht dabei die sehr sorgfältigen Messungen, die von der Reichsanstalt ausgeführt worden sind[2]). Diese, das Gebiet zwischen den Temperaturen 5° und 50° umfassenden Messungen sind auf die internationalen elektrischen Einheiten und die thermodynamische Temperaturskale zurückgeführt; sie ergaben für die 15°-Kalorie $4{\cdot}184_2$ Joule/g.

---

[1]) Beschluss der Kommission: „La commission émet le voeu que la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur soit déterminée avec une précision telle que les chaleurs de combustion de substances organiques ou de combustibles établis en unités absolues peuvent être traduites en calories ou réciproquement."

[2]) W. Jaeger und H. v. Steinwehr, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss., S. 424 (1915); Verh. d. D. Physik. Ges. **21**, 25 (1919); Ann. d. Physik **64**, 305 (1921).

Über den Einfluss der Wertigkeit bei der Koagulation und der Kataphorese.

Von

H. Freundlich und Henry P. Zeh.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 10. 24.)

Es darf als sicher gelten, dass ein enger Zusammenhang besteht zwischen der Wirkung der Elektrolyte bei der Koagulation hydrophober Sole und ihrem Einfluss auf die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit (abgekürzt k. W. G.) der Teilchen solcher Sole. Die nahe Beziehung äussert sich vor allem darin, dass sich ein auffallender Einfluss der Wertigkeit desjenigen Ions geltend macht, das das entgegengesetzte Vorzeichen trägt, wie die Kolloidteilchen. Bei der Koagulation hat man die sogenannte Schulze-Hardysche Regel, d. h. die Koagulationswerte γ, diejenigen Elektrolytkonzentrationen, die zu einer völligen oder vergleichbaren Koagulation erforderlich sind, nehmen in starkem Masse ab, wenn man von einwertigen Ionen zu höherwertigen übergeht. In ganz ähnlicher Weise ändern sich die Elektrolytkonzentrationen $\mathfrak{C}$, die man etwa bei verschiedenwertigen Ionen braucht, um die k. W. G. der Kolloidteilchen auf den gleichen Bruchteil herabzusetzen. Es sei gleich hier daran erinnert, dass die Kataphorese zu einer Gruppe von Erscheinungen gehört, den sogenannten elektrokinetischen Vorgängen, für die durchaus gleichartige Gesetzmässigkeiten gelten. Zu diesen zählen namentlich noch die Elektrosmose und die Strömungspotentiale. Sie sind alle durch das elektrokinetische Potential ζ gekennzeichnet, das zwischen der fest an der Oberfläche der festen Wand, etwa der des Kolloidteilchens, haftenden Flüssigkeitshaut und der übrigen Flüssigkeit besteht. Man kann also die Koagulations-

werte (abgekürzt Ko. W.) ganz allgemein mit denjenigen Konzentrationen vergleichen, die das ζ bei irgendeinem elektrokinetischen Vorgang auf den gleichen Bruchteil herabsetzen. In Tabelle 1 ist ein solcher Vergleich gezogen zwischen den Koagulationswerten γ eines Goldsols und den 𝔈-Werten, die man bei der Elektrosmose an einer Glasfläche gemessen hat.

Tabelle 1.

Vergleich der Ko. W. von Ionen verschiedener Wertigkeit mit ihrem Einfluss auf den elektrokinetischen Potentialsprung ζ.

Elektrolyt	γ von Au-Sol (Millimol im Liter)	𝔈, Konzentration (Millimol im Liter), die das ζ der Grenzfläche Glas-Wasser um den gleichen Betrag erniedrigt
KCl	18	25
$BaCl_2$	0·2	0·87
$AlCl_3$	0·0022	0·02
$ThCl_4$	0·0014	0·015

Die Adsorptionstheorie der Koagulation [1]) erklärt diesen Zusammenhang folgendermassen: Die Beständigkeit eines hydrophoben Sols setzt voraus, dass der ζ-Wert der Kolloidteilchen genügend gross ist. Es tritt dann wohl eine Abstossung zwischen je zwei Teilchen ein, die sich stark genähert haben, und diese wirkt einer Anziehung entgegen, die sich bei genügend kleinem ζ-Wert geltend macht. In erster Annäherung kann man wahrscheinlich annehmen, dass die Koagulation dann eintritt, wenn das ζ-Potential durch den Elektrolytzusatz auf einen bestimmten Bruchteil verkleinert ist, wenn also ein gewisses „kritisches Potential" unterschritten ist; — wie man später sehen wird, bestehen gegen das Vorhandensein eines solchen kritischen Potentials Bedenken, die aber vorläufig ausser Acht bleiben mögen —. Die Koagulationswerte sind demnach gleichfalls Konzentrationen, bei denen das ζ-Potential auf einen bestimmten Bruchteil herabgesetzt wird. Man erkennt diese Veränderung des ζ mittelbar an der Koagulation, während man bei den elektrokinetischen Versuchen unmittelbar die Veränderung des ζ-Wertes bei Elektrolytzusatz verfolgt und aus solchen

[1]) Siehe hierüber Freundlich, Kapillarchemie, 3. Aufl., S. 569 u. f.

Messungen die Konzentrationen ableitet, die den ζ-Wert auf den gleichen Bruchteil herabsetzen. So gelangt man zunächst zur Einsicht, weshalb überhaupt ein Zusammenhang zwischen Koagulation und der Veränderung der k. W. G. besteht.

Eine weitere Frage ist, weshalb sich die Ko. W. so auffallend stark mit wachsender Wertigkeit ändern. Erst bei ihrer Beantwortung spielt die Adsorption hinein. Dass eine Adsorption des koagulierenden Salzes, namentlich des entgegengesetzt geladenen Ions statt hat, darf als sicher gelten. Bei gefärbten Ionen ist sie unmittelbar zu erkennen: Die koagulierten Flocken erweisen sich als gefärbt. Man hat in einer Reihe von Fällen die Abhängigkeit der von den Flocken aufgenommenen Ionenmengen von der Elektrolytkonzentration in der Lösung gemessen und eine Beziehung gefunden, die der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme entspricht. Weitere Versuchserfahrungen machten es wahrscheinlich, dass die bei der völligen Koagulation adsorbierten Mengen des entgegengesetzt geladenen Ions einander *äquivalent* sind. Äquivalente adsorbierte Mengen sollten also allgemein die Herabsetzung des Potentials auf den gleichen Bruchteil bedingen. Hieraus würde ohne weiteres aus der Gestalt der Adsorptionsisotherme für gleichwertige Ionen folgen, dass bei einem stark adsorbierbaren Ion nur eine kleine Konzentration in der Lösung für die völlige Koagulation erforderlich ist, von einem schwach adsorbierbaren eine sehr viel grössere. In der Tat findet man, dass stärker adsorbierbare Ionen viel kleinere Ko. W. haben, als schwächer adsorbierbare. Man könnte darnach denken, die grossen Unterschiede bei Ionen verschiedener Wertigkeit rührten einfach daher, dass das höherwertige Ion entsprechend stärker adsorbiert wird. Es hat sich aber herausgestellt, dass es keineswegs notwendig ist, dies anzunehmen. Wenn jene Ionen verschiedener Wertigkeit allein schon in *äquimolaren* Konzentrationen gleich stark adsorbiert würden, gelangte man, infolge der Gestalt der Adsorptionsisotherme, für *äquivalente* adsorbierte Mengen zu so grossen Unterschieden in der Konzentration in den Lösungen, wie man sie bei den Ko. W. beobachtet. In Fig. 1 soll sich also die Adsorptionsisotherme sowohl auf ein-, zwei- und dreiwertige Ionen beziehen, wobei die Konzentrationen wie die adsorbierten Mengen in Molen gerechnet sind; man sieht, wie stark sich die Gleichgewichtskonzentra-

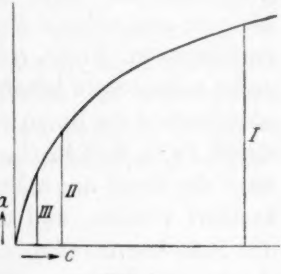


Fig. 1.

tionen c und damit die Ko. W. unterscheiden, wenn man äquivalente adsorbierte Mengen vergleicht.

Gegen zwei der eben erörterten Grundannahmen lässt sich etwas einwenden. Einmal ist fraglich, ob der Satz „das entgegengesetzte Ion wird bei der Koagulation in äquivalenten Mengen adsorbiert" allgemein gilt. Beispiele, in denen diese Regel gut stimmt, findet man bei der Adsorption einer Reihe von Kationen durch As_2S_3 [1]) und für einige Anionen durch die Teilchen eines Al_2O_3-Sols [2]). Sie stimmt nicht für die Aufnahme von Kationen durch die Teilchen eines HgS-Sols [3]) und ebenso wenig für die Adsorption einer grösseren Zahl von Anionen durch Fe_2O_3 nach neueren Versuchen von Weiser und seinen Mitarbeitern [4]) und von Kationen durch MnO_2 nach Messungen von Dhar, Sen und Ghosh [5]). Die Abweichungen liegen vorzüglich in dem Sinne, dass von den stark absorbierbaren Ionen bei der Koagulation eine kleinere adsorbierte Menge erforderlich ist als von den schwach adsorbierbaren. Dhar, Sen und Ghosh äussern die Meinung, dass bei der recht schwachen Adsorption durch As_2S_3 die genannte Regel gilt, nicht aber, sobald die Ionen verhältnismässig reichlich adsorbiert werden, wie durch Fe_2O_3 und MnO_2. Vielleicht kann man dies dahin verallgemeinern, dass die Regel angenähert zutrifft, wenn überhaupt kleine Mengen adsorbiert werden, und diese schon Veränderungen in der Beständigkeit der Sole hervorrufen, die wir als Koagulation erfassen. Dagegen wird sie immer weniger erfüllt, je grösser die adsorbierten Mengen sind, und diese werden um so grösser sein, je grösser die bei der Koagulation auftretende Veränderung ist. Man darf ja nicht vergessen, dass man es in Wirklichkeit mit den verwickelten und wenig aufgeklärten Erscheinungen zu tun hat, die bei der Veränderung des ζ an der Oberfläche der Kolloidteilchen unter dem Einfluss der Verteilung beider Ionen des koagulierenden Elektrolyten beruhen. Jedenfalls dürfte es nach diesen Betrachtungen vorteilhaft sein, bei der Bestimmung der Ko. W. nicht eine völlige Koagulation zu verfolgen, sondern nur das

---

[1]) Whitney und Ober, Zeitschr f. physik. Chemie **39**, 630 (1902); Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 385 (1910).

[2]) Gann, Kolloidchem. Beiheft. **8**, 63 (1916).

[3]) Freundlich und Schucht, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 641 (1913).

[4]) Weiser und Sherrick, Journ. of phys. Chem. **23**, 205 (1919); Weiser und Middleton, Journ. of phys. Chem. **24**, 30, 630 (1920); Weiser, Journ. of phys. Chem. **25**, 399 (1921).

[5]) Journ. of phys. Chem. **28**, 457 (1924); ferner auch Ganguly und Dhar, Journ. of phys. Chem. **26**, 701, 836 (1922); Chatterji und Dhar, Kolloidzeitschr. **33**, 18 (1923).

erste Auftreten einer Trübung festzustellen, weil man dann mit kleineren adsorbierten Mengen rechnen darf.

Zweitens erscheint die Annahme, dass verschiedenwertige Ionen in äquimolaren Konzentrationen gleich stark adsorbiert werden, etwas gewaltsam. Sie wird am ehesten gelten, wenn man Ionen möglichst ähnlicher Art vergleicht. — Übrigens sei bemerkt, dass diese Annahme im Grunde nichts mit der Adsorptionstheorie der Koagulation zu tun hat, sondern völlig unabhängig hinzugefügt wurde auf Grund der Erfahrung, dass tatsächlich Ionen ähnlicher Art in äquimolaren Konzentrationen nahezu gleich stark adsorbiert werden. — Ein glückliches Beispiel einer solchen Gruppe verwandter Ionen fand kürzlich Matsuno[1]) in den komplexen Kationen des Kobalts. Er untersuchte die Koagulation des negativen As_2S_3-Sols durch Salze mit komplexen Kobaltionen, — diese Ionen waren in der Mehrzahl 1—4-wertig, in einem Fall 6-wertig — und konnte die in Fig. 1 wiedergegebene Gesetzmässigkeit zahlenmässig bestätigen: Ordnete er die Logarithmen der Ko. W. als Abszissen den Logarithmen der relativ adsorbierten Werte 1, $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$ und $^1/_6$ (bzw. 6, 3, 2, 1·5 und 1) zu, so erhielt er eine gerade Linie, ganz wie es die gewöhnliche Adsorptionsisotherme erwarten lässt. Diese lautet ja

$$a = \alpha c^{\frac{1}{n}}.$$

Hier ist a die adsorbierte Menge für die Konzentration c in der Lösung; α und $\frac{1}{n}$ sind Konstanten. Logarithmiert man diese Gleichung, so erhält man eine Gerade

$$\log a = \log \alpha + \frac{1}{n} \log c.$$

Es schien lohnend, diese Versuche von Matsuno nachzuprüfen und zu erweitern. Man sollte ja nach dem eben Ausgeführten erwarten, dass man bei der Beeinflussung der Kataphorese des negativen As_2S_3-Sols durch eben diese komplexen Ionen für die Konzentrationen $\mathfrak{C}$, die die gleiche Erniedrigung des ζ-Potentials bewirken, dieselbe Gesetzmässigkeit fände, wie sie Matsuno für die Ko. W. erhielt. Als Gegenstück wurden entsprechende Versuche mit einem positiven Sol vorgenommen. Als Sol diente ein Fe_2O_3-Sol, als Gruppe verwandter Ionen eine Reihe komplexer Cyanionen.

---

[1] Journ. Coll. Scienc. Tokyo **41**, Nr. 11 (1921); siehe auch Freundlich, Kolloidzeitschr. **31**, 243 (1922).

I. Prüfung der Koagulationstheorie.

1. Versuche mit As_2S_3-Sol.

Das As_2S_3-Sol wurde nach dem Verfahren von Freundlich und Nathansohn[1]) bereitet. Es hatte einen Gehalt von 1·93 Millimol (0·475 g) im Liter, war nur schwach getrübt und wurde nach etwa zweimonatlichem Stehen benutzt, als die k. W. G. konstant geworden war.

Folgende komplexe Kobaltsalze wurden verwendet:

1. $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2{}^{(1)}_{(6)}]\,Cl$
2. $[Co(NH_3)_4\,CO_3]NO_3,\ \frac{1}{2}H_2O$
3. $[Co(NH_3)_5\,Cl]\,Cl_2$
4. $[Co(NH_3)_6]\,Cl_3$
5. $\left[(NH_3)_4\,Co{<}{}^{NH_2}_{OH}{>}Co(NH_3)_4\right]Cl_4,\ 4\,H_2O$
6. $\left[Co\left\{{}^{OH}_{OH}{>}Co(NH_3)_4\right\}_3\right]Cl_6.$

Salz 1, 5 und 6 wurden von einem von uns (Zeh) hergestellt und hatten die richtige Zusammensetzung; 2, 3 und 4 waren Präparate von Kahlbaum.

Das sicherste Verfahren zur Messung der k. W. G., das mikroskopische oder ultramikroskopische, konnte nicht angewandt werden, weil das Sol amikronisch war. Man musste das weit weniger sichere makroskopische Verfahren von Burton[2]) benutzen. Nun hat neuerdings Mukherjee[3]) die Fehlerquellen dieses Verfahrens genau untersucht und auf Mittel hingewiesen, ihnen möglichst zu begegnen. Von diesen Erfahrungen wurde weitgehend Gebrauch gemacht. Bei dem Burtonschen Verfahren verfolgt man die Kataphorese in einem U-Rohr, das zum grössten Teil mit dem Sol gefüllt ist. Nur die oberen Teile der beiden Schenkel enthalten Wasser; in dieses tauchen die Elektroden, und es bildet eine scharfe Grenzfläche mit dem Sol. Mukherjee zeigte, dass die Hauptfehlerquelle in Ungleichmässigkeiten des Potentialgefälles liegt. Man kann sie vermeiden, wenn man nicht reines Wasser über das Sol schichtet, sondern eine Lösung von geeigneter Leitfähigkeit, und zwar stellte sich heraus, dass die Leitfähigkeit etwas höher zu wählen ist, als die des Sols. Es liess sich so erreichen, dass das Sol bis zu 10 Minuten lang ganz gleichmässig wanderte und zwar mit der gleichen Geschwindigkeit auf der Anoden- wie auf der Kathodenseite, und die Geschwindigkeit blieb auch die gleiche, wenn man die Pole umkehrte.

Wir verfuhren wie Mukherjee, benutzten demgemäss zum Überschichten des Sols eine verdünnte HCl-Lösung und setzten die zur Koagulation benötigten Salze in gleicher Konzentration wie dem Sol auch dieser Lösung zu. Die Konzentration der HCl-Lösung wurde so gewählt, dass die Grenzfläche Sol | Lösung sowohl auf der Anoden- wie auf

---

[1]) Kolloidzeitschr. **28**, 258 (1921).

[2]) Phil. Mag. (6) **11**, 440 (1906).

[3]) Proc. Roy. Soc. London A. **103**, 102 (1923).

der Kathodenseite mit völlig gleichförmiger Geschwindigkeit wanderte; es musste 7 bis 8 Minuten lang Millimeter für Millimeter in der gleichen Zeit zurückgelegt werden, und dies auch beim Polwechsel. Im einzelnen verwendeten wir ein U-Rohr in der von Coehn[1]) vorgeschlagenen Form (siehe Fig. 2). Die Glashähne hatten eine Bohrung von demselben Durchmesser, wie die Schenkel des U-Rohrs. Diese Anordnung hat den Vorteil, dass man schnell arbeitet und scharfe Grenzen erzeugen kann. Der Nachteil, dass man die Hähne fetten muss, bedingte zunächst ernstliche Störungen. Um sie zu beseitigen, musste man ein sehr zähes Fett benutzen, das wesentlich aus wasserfreiem Lanolin bestand. Nur die Enden der Hähne wurden mit möglichst wenig davon eingefettet. Darauf wurde das Rohr mit konzentrierter Chromschwefelsäure gereinigt und mit viel destilliertem Wasser nachgespült. In dieser Weise gelang es, eine gleichmässige Wanderung zu erzielen. Dann wurden 8 ccm Sol mit 2 ccm destilliertem Wasser oder derselben Menge der Salzlösung in einem Becherglas durch schnelles Umschwenken gemischt, 5 Minuten stehen gelassen, in den Trichter des U-Rohrs eingefüllt und alle drei Hähne geschlossen. Nach dem Ausspülen der Schenkel wurde die obere Flüssigkeit in das U-Rohr gegeben, die platinierten Platinelektroden eingeführt und die vorderen Hähne geöffnet. Dann liess man das Sol, das auch Rohr und Trichter über dem hinteren Hahn füllte, langsam durch den hinteren Hahn eintreten und schaltete den Strom ein. Vor, während und nach jeder Messungsreihe wurde die k. W. G. des reinen Sols bestimmt, um zu prüfen, ob die Konstanten des Apparates gleichgeblieben seien. Bei hohen Konzentrationen der zwei-, drei-, vier- und sechswertigen Kobaltionen wurden Unregelmässigkeiten in der k. W. G. beobachtet, die man durch einen kleinen Zusatz von Salzsäure zu der oberen Flüssigkeit beheben konnte. Nur bei kleinen Salzkonzentrationen liess sich der zweckmässige Elektrolytgehalt in der oberen Flüssigkeit entsprechend den Erfahrungen von Mukherjee berechnen; bei hohen Salzkonzentrationen musste man ihn durch besondere Versuche ausprobieren. Die Messungen wurden in einem kleinen Thermostaten von 20·0 + 0·5° durchgeführt, bei einer Spannung von 118—120 Volt. Zwischen der Lichtquelle (Tageslicht) und dem Apparat war eine Mattscheibe angebracht. Es konnte die Grenze mit einer Genauigkeit von 0·2 mm abgelesen werden.

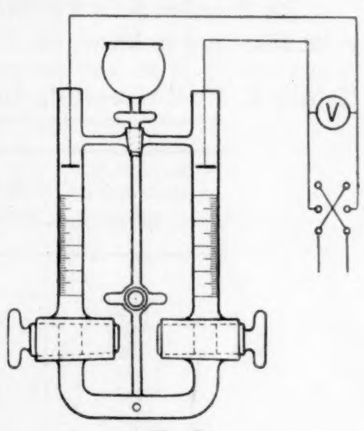


Fig. 2.

Die elektrokinetischen Potentiale ζ wurden aus der k. W. G. nach der Formel

$$\zeta = \frac{6\pi\eta u}{HD}$$

berechnet, wie sie neuerdings Debye und Hückel[2]) für Sole mit kugeligen Teilchen abgeleitet haben. Dass das As_2S_3-Sol praktisch

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 653 (1909).
[2]) Physik. Zeitschr. **25**, 49 (1924).

kugelförmige Teilchen enthält, darf als ziemlich sicher gelten[1]). Für die in der Formel vorkommenden Grössen η, die Zähigkeit, und D, die Dielektrizitätskonstante, wurden die für reines Wasser geltenden Werte eingesetzt, was bei so verdünnten Lösungen wohl berechtigt ist. Um das Potentialgefälle H zu finden, wurde das U-Rohr mit $^1/_{50}$ norm. KCl-Lösung gefüllt und der Widerstand in Abständen von 1 cm durch Veränderung der Lage der Elektroden in dem kalibrierten Teil des Rohres gemessen, um die wirksame Länge des gebogenen Stückes einschliesslich der Hähne zu erhalten. Dieses ergab sich zu 14·6 cm; da die Abstände der Elektroden von dem unteren Ende des kalibrierten Teiles auf jeder Seite 4 cm betrugen, so war $H = 5{\cdot}3$ Volt/cm.

Die Tabellen 2 bis 8 enthalten neben den Elektrolytkonzentrationen c im Mikromol in Litern die k. W. G. und die ζ-Potentiale in Millivolt.

Tabelle 2. Beeinflussung der Kataphorese des As_2S_3-Sols durch $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2{}^{(1)}_{(6)}]Cl$.

c (Mikromol im Liter)	$\frac{u}{H}$ ($\times 10^{-4}$) in cm/sec für ein Potentialgefälle von 1 Volt/cm	ζ (Millivolt)
0	4·30	91
0·10	4·30	91
0·35	4·24	89·5
5·4	4·11	87
9·0	3·88	82
17·0	3·77	80
35·0	3·50	74
53·4	3·10	65·5
70·0	2·90	61
220	3·88 (?)	82 (?)

Tabelle 3. Beeinflussung der Kataphorese des As_2S_3-Sols durch $[Co(NH_3)_4(CO_3)]NO_3 \cdot {}^1/_2 H_2O$.

c (Mikromol im Liter)	$\frac{u}{H}$ ($\times 10^{-4}$) in cm/sec für ein Potentialgefälle von 1 Volt/cm	ζ (Millivolt)
0	4·2	89
4·2	3·98	84
8·5	3·88	82
17·0	3·54	75
34·0	3·38	71·5
51·5	3·15	66·5
68·0	2·84	60
98·0	2·78	59
120	2·87 (?)	60·5

[1]) Diesselhorst und Freundlich, Physik. Zeitschr. 17, 117 (1916).

Tabelle 4. **Beeinflussung der Kataphorese des As_2S_3-Sols durch $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.**

c (Mikromol im Liter)	$\frac{u}{H}$ ($\times 10^{-4}$) in cm/sec für ein Potentialgefälle von 1 Volt/cm	ζ (Millivolt)
0	4·23	89·5
0·68	4·18	88·5
1·3	3·85	81·5
3·2	3·45	73
3·4	3·49	74
6·8	3·16	67
13·0	2·80	59
39·0	2·37	50
65·0	2·20	46·5
102	2·56 (?)	54 (?)

Tabelle 5. **Beeinflussung der Kataphorese des As_2S_3-Sols durch $[Co(NH_3)_6]Cl_3$**

c (Mikromol im Liter)	$\frac{u}{H}$ ($\times 10^{-4}$) in cm/sec für ein Potentialgefälle von 1 Volt/cm	ζ (Millivolt)
0	4·25	90
1·1	3·68	78
2·2	2·98	63
3·3	2·93	62
5·5	2·62	55·5
10·4	2·44	51·5
11·0	2·30	48·5
22·0	2·13	45
33·0	1·87	39·5

Tabelle 6. **Beeinflussung der Kataphorese des As_2S_3-Sols durch $\left[(NH_3)_4Co{<}^{NH_2}_{OH}{>}Co(NH_3)_4\right]Cl_4,\ 4H_2O$.**

c (Mikromol im Liter)	$\frac{u}{H}$ ($\times 10^{-4}$) in cm/sec für ein Potentialgefälle von 1 Volt/cm	ζ (Millivolt)
0	4·28	90
0·73	3·54	75
1·00	3·06	64·5
1·10	3·04	64
1·46	2·90	61·5
1·84	2·70	57
2·20	2·65	56
2·76	2·34	49·5
4·40	2·28	48
5·00	2·15	45·5
6·80	2·05	43·5
9·60	1·97	41·5

Tabelle 7.

Beeinflussung der Kataphorese des As_2S_3-Sols durch

$$\left[Co\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}>Co(NH_3)_4\right\}_3\right]Cl_6.$$

c (Mikromol im Liter)	$\frac{u}{H}$ ($\times 10^{-4}$) in cm/sec für ein Potentialgefälle von 1 Volt/cm	ζ (Millivolt)
0	4·25	90
0·34	4·12	87
0·50	3·84	81
0·58	3·52	74·5
0·96	3·16	66·5
1·30	2·97	63
1·90	2·28	48
2·90	2·05	43·5
5·80	1·87	39·5

In Fig. 3 sind die Ergebnisse der Tabellen 2 bis 7 bildlich wiedergegeben.

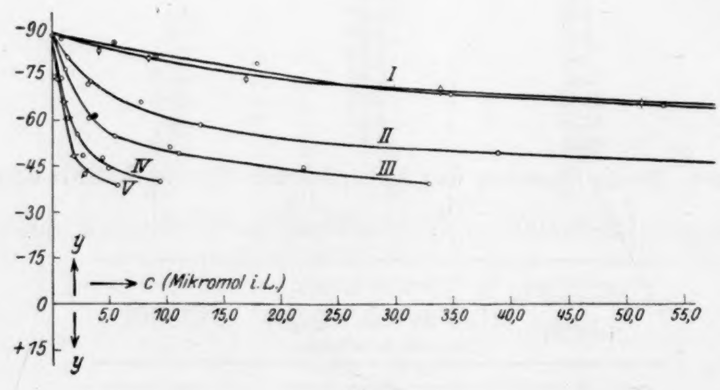


Fig. 3.

Mit demselben As_2S_3-Sol wurden dann noch an den gleichen Salzen die Ko.W. gemessen. Es geschah dies in der folgenden Weise: 2 ccm Sol wurden mit 2 ccm der Elektrolytlösung versetzt, und die Elektrolytkonzentration — nach dem Verdünnen durch das Sol — als Ko.W. angesehen, die gerade innerhalb 5′ eine Trübung hervorrief. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 8.

Tabelle 8.

Ko. W. des As_2S_3-Sols mit verschiedenen Kobaltsalzen.

Elektrolyt	γ (Mikromol im Liter)
$[Co\,(NH_3)_4\,(NO_2)_2\,{}^{(1)}_{(6)}]\,Cl$	1290 (1255)
$[Co\,(NH_3)_4\,(CO_3)]\,NO_3,\ {}^1/_2\,H_2O$	1185 (1150)
$[Co\,(NH_3)_5\,Cl]\,Cl_2$	118 (101)
$[Co\,(NH_3)_6]\,Cl_3$	25·6 (14·3)
$\left[(NH_3)_4\,Co{<}{NH_2 \atop OH}{>}Co\,(NH_3)_4\right]\,Cl_4,\ 4\,H_2O$	11·4 (2·9)
$\left[Co\left\{{OH \atop OH}{>}Co\,(NH_3)_4\right\}_3\right]\,Cl_6$	8·0 (2·3)

Um die Koagulationstheorie zu prüfen, sind in der Kurve 1 der Fig. 4 die Logarithmen der γ-Werte den Logarithmen der relativ ad-

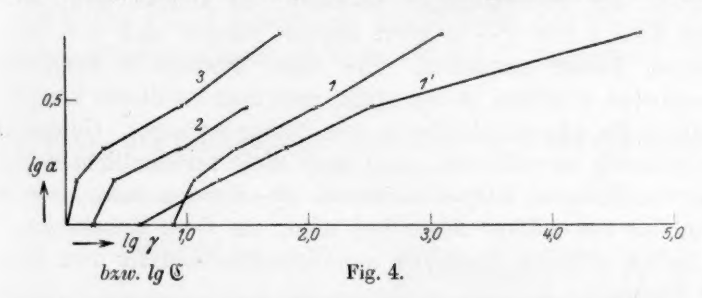


Fig. 4.

sorbierten Mengen, also den Logarithmen der Zahlen 6, 3, 2, 1·5 und 1 zugeordnet. Zum Vergleich finden sich in der Kurve 1′ die Ergebnisse Matsunos. Wie man sieht, liegen in der Tat die Punkte für die 1- bis 4-wertigen Kationen auf einer Graden, während der für das 6-wertige Ion geltende Punkt merklich abweicht. Dies steht im Widerspruch zu dem Befunde Matsunos, bei dem sich auch das 6-wertige Ion der Graden gut einfügt. Es ist uns nicht gelungen, die Ursache dieses Widerspruchs aufzuklären. Die Analyse des Salzes ergab den theoretisch geforderten Gehalt an Kobalt (99·46 bzw. 99·6 % des theoretischen Wertes). Ein Umkristallisieren des Salzes veränderte den Ko. W. nicht. Ebensowenig erhielt man einen anderen Wert, als man die Lösung aus einem nochmals frisch hergestellten Salz bereitete, oder das Salz in das Sulfat

$$\left[Co\left\{{OH \atop OH}{>}Co\,(NH_3)_4\right\}_3\right](SO_4)_3$$

umwandelte. Nun sind freilich diese Komplexsalze in Lösungen nicht recht haltbar; aber die Messung liess sich so rasch ausführen, dass

wir nicht glauben, eine geringe Zersetzung des Salzes sei die Ursache der Abweichung. Man müsste prüfen, ob nicht wirklich das 6-wertige Kation vom As_2S_3 schwächer adsorbiert wird, als die anderen komplexen Kobaltionen. Leider lassen sich solche Versuche zur Zeit wegen analytischer Schwierigkeiten nicht ausführen.

Nun könnte noch folgender Umstand einen besseren Anschluss an die Theorie bedingen. Die Konzentration c der Adsorptionsisotherme ist eine Gleichgewichtskonzentration, der Ko.W. γ dagegen eine Gesamtkonzentration. Man sollte also eigentlich in Fig. 4 nicht γ-Werte einsetzen, sondern von diesen Werten einen Betrag a abziehen wie ihn die adsorbierte Menge bedingt. Für die verhältnismässig grossen Konzentrationen bei Ionen kleiner Wertigkeit macht diese Änderung nicht viel aus. Merklich kann sie werden bei den sehr kleinen Konzentrationen der höherwertigen Kationen; es könnte also für das 6-wertige Kation der $(\gamma - a)$ Wert kleiner werden und sich deshalb der Graden besser einpassen. Die eben erwähnten analytischen Schwierigkeiten erlauben es nun nicht, dass man bei diesen komplexen Kobaltsalzen die adsorbierte Menge unmittelbar bestimmt. Gelegentlich einer gleichzeitig ausgeführten, aber noch nicht veröffentlichten Untersuchung von Fräulein Birstein wurde ein anderes komplexes Salz gefunden, das viel stärker adsorbiert wird, als diese Kobaltsalze. Es ist das tiefrot gefärbte komplexe α-α-Dipyridyl-Eisensalz von Blau[1], mit der Formel

$$[Fe\,(\alpha\text{-}\alpha\text{-Dipyr})_3]\,SO_4.$$

Infolge dieser starken Adsorption wird die für die Flockung erforderliche adsorbierte Menge bei einer Konzentration erreicht, die so klein ist, dass die über den Flocken stehende Lösung fast farblos aussieht. Die Flocken sind natürlich tiefrot gefärbt. Hieraus lässt sich die bei völliger Flockung adsorbierte Menge ableiten. Nun wurden, wie oben erwähnt, die γ-Werte nicht für völlige Flockung bestimmt, sondern für die erste Trübung. Aber die Konzentrationen, die völlige Flockung bewirken, sind nicht so sehr viel grösser. Es ist deshalb erlaubt, den für die völlige Flockung gefundenen Wert der adsorbierten Menge auch für die erste Trübung gelten zu lassen. Die bei völliger Flockung adsorbierte Menge ergab sich zu 72 Mikroäquivalent pro Gramm As_2S_3. Da das Sol 0·475 g As_2S_3 in Liter enthält und sich die Ko.W. auf einen Liter Sol beziehen, muss man 34 Mikroäquivalent von den Zahlen in der Tabelle 8 abziehen. Man erhält dann die Werte, wie sie ein-

---

[1] Wiener Monatshefte **19**, 647 (1898).

geklammert in Tabelle 8 stehen. Der Unterschied dieser verbesserten Zahlen gegenüber den ursprünglichen ist nicht gross genug, um die Abweichung beim 6-wertigen Kation zum Verschwinden zu bringen; die γ-Werte der 4- und 6-wertigen Ionen liegen noch immer zu nahe aneinander.

Wendet man sich jetzt dem Vergleich der $\mathfrak{C}$-Werte zu, so braucht man dazu nur in Fig. 3 die Konzentrationen aufzusuchen, die einem bestimmten ζ-Wert auf den verschiedenen Kurven zugehören. Das ζ muss man so wählen, dass es möglichst einem Wert entspricht, wie er bei dem Ko. W. herrscht. Die Kurven der Fig. 3 enden unten bei einem Wert, bei dem ungefähr die Trübung statthat. Man muss also den kleinsten ζ-Wert nehmen, bei dem noch alle Kurven geschnitten werden. Die so für die ζ-Werte 52·5 und 64 tatsächlich gefundenen $\mathfrak{C}$-Werte sind in Tabelle 9 angegeben, und in Kurve 2 und 3 der Fig. 4 sind wieder die log $\mathfrak{C}$-Werte den Logarithmen der relativ adsorbierten Mengen 6, 3, 2, 1·5 und 1 zugeordnet.

Tabelle 9.

$\mathfrak{C}$-Werte bei der Kataphorese des As_2S_3-Sols bei verschiedenen ζ-Werten.

Elektrolyt	$\mathfrak{C}$-Werte (Mikromol im Liter) für ein	
	$\zeta = 52{\cdot}5$ Millivolt	$\zeta = 64$ Millivolt
$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2 {}^{(1)}_{(6)}]Cl$	—	59
$[Co(NH_3)_4(CO_3)]NO_3$, $^1/_2\,H_2O$	—	58
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	32	9·0
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	9·2	2·1
$\left[(NH_3)_4Co{<}^{NH_2}_{OH}{>}Co(NH_3)_4\right]Cl_4$, $4\,H_2O$	2·5	1·2
$\left[Co\left\{{}^{OH}_{OH}{>}Co(NH_3)_4\right\}_3\right]Cl_6$	1·7	1·0

Das Verhalten der $\mathfrak{C}$-Werte stimmt so völlig mit dem der γ-Werte überein, wie man nur erwarten durfte. Die beiden einwertigen Kationen haben praktisch gleiche $\mathfrak{C}$- und γ-Werte. Die Werte für die 1- bis 4-wertigen Kationen liegen auf einer Graden, deren Neigung für beide nahezu gleich ist. Das 6-wertige Kation zeigt jedesmal eine Abweichung in dem Sinne, dass sein $\mathfrak{C}$- bzw. γ-Wert zu gross ist.

Es ist nach dieser guten Übereinstimmung nicht zu bezweifeln, dass ein sehr enger Zusammenhang zwischen der Koagulation und der Beeinflussung elektrokinetischer Vorgänge, insbesondere der Kataphorese,

durch Elektrolyte besteht. Für die 1- bis 4-wertigen Kationen liegen die γ- und $\mathfrak{E}$-Werte auch so, wie es die beiden weiteren Annahmen fordern; erstens die Annahme, dass äquivalente adsorbierte Mengen eine gleichstarke Koagulation hervorrufen, zweitens die Annahme, dass die verschiedenwertigen Kationen in äquimolarer Konzentration gleich stark adsorbiert werden. Wenn sich nach unseren Erfahrungen das 6-wertige Kation dieser Forderung auch nicht fügt, so bedeutet es doch eine gute Bestätigung der Koagulationstheorie, dass die Abweichung in seinem Verhalten bei der Koagulation die gleiche ist, wie bei der Beeinflussung der Kataphorese.

Man müsste noch fragen: Wie ändert sich das Verhalten der $\mathfrak{E}$-Werte, wenn man grössere ζ-Werte für den Vergleich heranzieht? Wäre die Erniedrigung der ζ-Werte einfach der Elektrolytkonzentration proportional, so wären alle $\log a$-$\log \mathfrak{E}$-Kurven den Kurven 3 und 4 der Tabelle 4 parallel. Dies trifft aber nicht zu. Die ζ-c-Kurven sind vielmehr gekrümmt, und zwar für die höherwertigen Ionen stärker, als für die niedrigerwertigen. Geht man also zu höheren ζ-Werten über, so ändert sich der $\mathfrak{E}$-Wert bei einem höherwertigen Ion viel weniger, als für ein niedrigerwertiges; der grade Teil der $\log a$-$\log \mathfrak{E}$-Kurve wird daher zunehmend steiler.

2. Versuche mit Fe_2O_3-Sol.

Zu den Versuchen diente ein Fe_2O_3-Sol, das nach den Angaben von Freundlich und Wosnessensky[1]) durch Oxydation von $Fe(CO)_5$ mit H_2O_2 bereitet worden war. Es enthielt 2·95 Millimol (0·471 g Fe_2O_3) im Liter. Folgende komplexe Cyansalze wurden verwendet:

1. $Au(CN)_2K$
2. $Au(CN)_4K$
3. $Pt(CN)_4K_2$
4. $Cu(CN)_4K_3$
5. $Fe(CN)_6K_3$
6. $Fe(CN)_6K_4$.

Salz 1 wurde von Merck bezogen, Salz 3 bis 6 von Kahlbaum, Salz 2 wurde von einem von uns (Zeh) hergestellt. Bezüglich der Messung der k. W. G. ist nur hinzuzufügen, dass in der Elektrodenflüssigkeit nicht HCl, sondern KOH als Elektrolyt aufgelöst war, und dass sich die Messungen recht scharf und genau ausführen liessen.

---

[1]) Kolloidzeitschr. **33**, 222 (1920).

Das ζ-Potential wurde nach der älteren Gleichung

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{HD}$$

berechnet. Die Gestalt der Teilchen steht nicht sicher fest; wahrscheinlich sind sie blättchenförmig[1]), wenigstens gilt dies für Fe_2O_3-Sole, die in der gewöhnlichen Weise durch Hydrolyse von Eisenchlorid hergestellt sind. Die Messungsergebnisse finden sich in den Tabellen 10 bis 15.

Tabelle 10.

Beeinflussung der Kataphorese des Fe_2O_3-Sols durch $Au(CN)_2K$.

c (Mikromol im Liter)	$\frac{u}{H}$ ($\times 10^{-4}$) in cm/sec für ein Potentialgefälle von 1 Volt/cm	ζ (Millivolt)
0	3·70	52
14·7	3·60	50·5
29·5	3·60	50·5
59·0	3·44	48·5
88·5	3·27	46
115	3·16	44·5
295	2·91	41

Tabelle 11.

Beeinflussung der Kataphorese des Fe_2O_3-Sols durch $Au(CN)_4K$.

c (Mikromol im Liter)	$\frac{u}{H}$ ($\times 10^{-4}$) in cm/sec für ein Potentialgefälle von 1 Volt/cm	ζ (Millivolt)
0	3·74	52·5
6·6	3·52	49·5
13·3	3·22	45·5
26·6	2·80	39·5
40·0	2·74	38·5
70·0	2·50	35
106	2·20	31

[1]) Siehe Diesselhorst und Freundlich, loc. cit., S. 72.

Tabelle 12.

Beeinflussung der Kataphorese des Fe_2O_3-Sols durch $Pt(CN)_4K_2$.

c (Mikromol im Liter)	$\frac{u}{H}$ ($\times 10^{-4}$) in cm/sec für ein Potentialgefälle von 1 Volt/cm	ζ (Miliivolt)
0	3·72	52·5
5·74	3·46	49
11·48	3·07	43
17·22	2·82	40
28·70	2·48	35
57·40	2·09	29·5
114·80	1·89	26·5

Tabelle 13.

Beeinflussung der Kataphorese des Fe_2O_3-Sols durch $Cu(CN)_4K_3$.

c (Mikromol im Liter)	$\frac{u}{H}$ ($\times 10^{-4}$) in cm/sec für ein Potentialgefälle von 1 Volt/cm	ζ (Millivolt)
0	3·77	53
4·08	3·26	46
5·62	3·16	44·5
11·24	2·63	37
22·48	2·23	31·5
32·70	1·95	27·5
49·00	1·64	23
56·20	1·61	22·5

Tabelle 14.

Beeinflussung der Kataphorese des Fe_2O_3-Sols durch $Fe(CN)_6K_3$.

c (Mikromol im Liter)	$\frac{u}{H}$ ($\times 10^{-4}$) in cm/sec für ein Potentialgefälle von 1 Volt/cm	ζ (Millivolt)
0	3·77	53
0·71	3·36	47·5
2·00	3·16	44·5
2·38	3·08	43·5
3·00	2·91	41
4·76	2·76	39
12·00	2·23	31·5
20·00	1·97	28
28·00	1·70	24

Tabelle 15.
Beeinflussung der Kataphorese des Fe_2O_3-Sols durch $Fe(CN)_6K_4$.

c (Mikromol im Liter)	$\frac{u}{H}$ ($\times 10^{-4}$) in cm/sec für ein Potentialgefälle von 1 Volt/cm	ζ (Millivolt)
0	3·74	52·5
0·66	3·41	48
1·32	3·20	45
2·64	2·91	41
5·24	2·54	36
9·80	2·00	28

Die Koagulation wurde in derselben Weise wie beim As_2S_3-So gemessen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 16.

Tabelle 16.
Ko. W. des Fe_2O_3-Sols mit verschiedenen Cyansalzen.

Elektrolyt	γ (Mikromol im Liter)
$Au(CN)_2K$	13200
$Au(CN)_4K$	1170
$Pt(CN)_4K_2$	390
$Cu(CN)_4K_3$	61
$Fe(CN)_6K_3$	31·5
$Fe(CN)_6K_4$	15·0

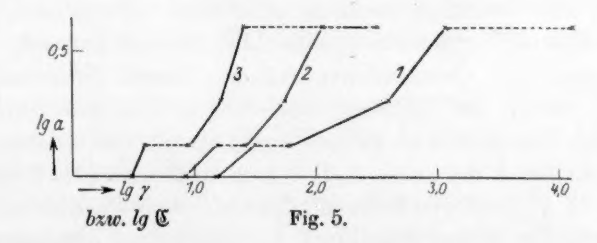


Fig. 5.

Zur Prüfung der Koagulationstheorie sind in der Fig. 5 wieder die log a-log γ- bzw. log a-log 𝔈-Kurven eingetragen. Die 𝔈-Werte wurden bei einem ζ-Potential von 30 bzw. 40 Millivolt verglichen; die Ergebnisse finden sich in Tabelle 17.

Tabelle 17.
ℭ-Werte bei der Kataphorese des Fe_2O_3-Sols bei verschiedenen ζ-Werten.

Elektrolyt	ℭ (Mikromo im Liter) für ein	
	$\zeta = 30$ Millivolt	$\zeta = 40$ Millivolt
$Au(CN)_2K$	—	320
$Au(CN)_4K$	115	25·5
$Pt(CN)_4K_2$	55	17
$Cu(CN)_4K_3$	26	9
$Fe(CN)_6K_3$	15·5	3·9
$Fe(CN)_6K_4$	8·5	3·1

Die im Grunde einfachen Verhältnisse, die man bei der Koagulation des As_2S_3-Sols mit Kobaltionen beobachtete, gelten hier nicht. Die verschiedenen Anionen wirken entweder nicht so, dass zur gleich starken Koagulation äquivalente Mengen adsorbiert werden müssen, oder sie werden nicht in äquimolaren Konzentrationen gleich stark adsorbiert. Die Punkte liegen nicht auf einer Graden. Es äussert sich vielmehr ein merklicher Unterschied zwischen dem $Au(CN)_2'$- und $Au(CN)_4'$-Ion in dem Sinne, dass das $Au(CN)_2'$-Ion weit schwächer wirkt. Dasselbe ergibt ein Vergleich zwischen dem $Cu(CN)_4'''$- und dem $Fe(CN)_6'''$-Ion. Bei diesen Ionen wird es vielleicht gelingen, unmittelbar zu prüfen, ob wirklich das $Fe(CN)_6'''$-Ion stärker adsorbiert wird als das $Cu(CN)_4'''$-Ion. Versuche in dieser Richtung sind noch nicht abgeschlossen. Die Ionen mit der gleichen Zahl von CN-Gruppen, also die $Au(CN)_4'$-, $Pt(CN)_4''$- und $Cu(CN)_4'''$-Ionen, ferner die $Fe(CN)_6'''$- und $Fe(CN)_6''''$-Ionen geben Punkte, die einigermassen auf einer Graden liegen, also den Ausgangsannahmen gehorchen. Übrigens folgt schon aus den früheren Versuchen von Ishizaka[1]) und Gann[2]), dass bei der Adsorption der verschiedenen Anionen durch gewachsene Tonerde, bzw. durch die Teilchen eines Al_2O_3-Sols die Unterschiede zwischen den Anionen weit grösser sind, als bei der Adsorption verschiedener Kationen durch As_2S_3-Teilchen, dass also eine gleich starke Adsorption in äquimolaren Konzentrationen nicht deutlich zutage tritt.

Während die beiden Annahmen — äquivalente adsorbierte Mengen bei gleichstarker Koagulation und gleichstarke Adsorption in äquimolaren Konzentrationen — nur beschränkt gültig sind, erweist

[1]) Zeitschr. f. Physik. Chemie **83**, 97 (1913).
[2]) Loc. cit., S. 68.

sich der Parallelismus zwischen Koagulation und Beeinflussung der k. W. G. durch Elektrolyte als so gut, wie man ihn nur wünschen kann. Der schwächeren Koagulation durch $Au(CN)_2'$-Ion, verglichen mit der durch $Au(CN)_4'$-Ion, entspricht es, dass auch die k. W. G. durch $Au(CN)_2'$-Ion weit weniger erniedrigt wird, als durch $Au(CN)_4'$-Ion; dasselbe ergibt ein Vergleich zwischen $Cu(CN)_4'''$-Ion und $Fe(CN)_6'''$-Ion. Dass bezüglich der anderen Ionen die $\log a$-$\log \mathfrak{C}$-Kurven der $\log a$-$\log \gamma$-Kurve weitgehend parallel sind, lehrt Fig. 5. Es folgt also auch aus den Messungen am Fe_2O_3-Sol, dass Koagulation und Beeinflussung der elektrokinetischen Vorgänge weitgehend gleichen Gesetzmässigkeiten gehorchen.

II. Über die Abhängigkeit des Potentials von der Elektrolytkonzentration.

Vergleicht man die Kurven der Fig. 3 und der Tabellen 10 bis 15 mit den ζ-c-Kurven, die von anderen Forschern bei elektrokinetischen Versuchen erhalten wurden, so stösst man auf eine bemerkenswerte Verschiedenheit. Bei unseren Versuchen beobachteten wir stets von vornherein eine Erniedrigung des ζ-Potentials vom reinen Sol schon bei der kleinsten Elektrolytkonzentration. Demgegenüber fanden frühere Beobachter[1]) vielfach, dass bei niedrigwertigen Ionen von entgegengesetzter Ladung zunächst eine Erhöhung des ζ-Potentials statthat, der erst bei grösseren Elektrolytkonzentrationen eine Abnahme folgt. Um diesen Widerspruch aufzuklären, führten wir Messungen mit Salzen aus, bei denen man auch sonst eine solche Erhöhung des ζ-Potentials beobachtet hatte, oder sie doch erwarten durfte. Bei Strömungspotentialen in Glaskapillaren war dies bei KCl der Fall. Bei der Beeinflussung der k. W. G. des As_2S_3-Sols durch KCl bekommt man keinen Buckel in der ζ-c-Kurve, wenn auch die anfängliche Änderung des ζ-Wertes bei kleinen KCl-Konzentrationen nur sehr gering ist (siehe Tabelle 18).

Bei einem stark aufladenden Ion aber, wie dem $Fe(CN)_6''''$-Ion, konnte man auch beim As_2S_3-Sol eine Erhöhung des ζ-Wertes erzielen (siehe Tabelle 19).

Und das gleiche trifft zu, wenn man dem positiven Fe_2O_3-Sol entsprechend ein hochwertiges Kation zusetzt; die Tabelle 20 enthält Versuche mit dem komplexen Kobaltion

$$\left[(NH_3)_4\,Co{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{OH}{>}Co(NH_3)_4\right]Cl_4,\ 4\,H_2O.$$

[1]) Siehe u. a. Powis, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 91 (1915); Kruyt, Kolloidzeitschr. **22**, 81 (1918).

Tabelle 18.

Beeinflussung der Kataphorese des As_2S_3-Sols durch KCl.

c (Mikromol im Liter)	$\frac{u}{H}$ (× 10^{-4} in cm/sec für ein Potentialgefälle von 1 Volt/cm	ζ (Millivolt)
0	4·16	88
200	4·03	85
800	3.98	84
1000	4·03	85
1400	3·80	80·5
2000	3·75	79
5000	2·97 (?)[1]	63
10000	2·38 (?)	50·5

Tabelle 19.

Beeinflussung der Kataphorese des As_2S_3-Sols durch $Fe(CN)_6K_4$.

c (Mikromol $\frac{Fe(CN)_6K_4}{4}$ im Liter)	$\frac{u}{H}$ (× 10^{-4} in cm/sec für ein Potentialgefälle von 1 Volt/cm	ζ (Millivolt)
0	4·20	89
208	4·82	102
240	4·80	101
340	4·74	100
1400	4·65	98
4240	4·47	94·5
14000	4·10 (?)	87
53200	4·12 (?)	87

Tabelle 20.

Beeinflussung der Kataphorese des Fe_2O_3-Sols durch $\left[(NH_3)_4\,Co{<}{NH_2 \atop OH}{>}Co(NH_3)_4\right]Cl_4,\ 4\,H_2O$.

c (Mikromol $\frac{\left[(NH_4)_3\,Co{<}{NH_2 \atop OH}{>}CO(NH_3)_4\right]Cl_4,\ 4\,H_2O}{4}$ im Liter)	$\frac{u}{H}$ (× 10^{-4} in cm/sec für ein Potentialgefälle von 1 Volt/cm	ζ (Millivolt)
0	3·78	53·5
40	3·87	54·5
380	3·76	53
760	3·85	54
1400	3·55	50
2800	3·62	51

[1]) Messung unsicher.

Die Ko. W. dieser Salze sind auch beim As_2S_3-Sol entsprechend hoch (siehe Tabelle 21). Beim Kobaltsalz und dem Fe_2O_3-Sol ist der Wert kleiner als man vielleicht erwarten möchte. Der Einfluss des gleichgeladenen Ions auf die Flockung ist noch immer wenig geklärt, und man weiss namentlich noch nicht, unter welchen Umständen eine starke Adsorption des gleichgeladenen Ions eine Aufladung bedingt, wenn es umgekehrt die Koagulation fördert. Beispiele letzterer Art sind schon bekannt[1]).

Tabelle 21.
Ko. W. verschiedener Elektrolyte.

Sol	Elektrolyt	γ (Mikromol im Liter)
As_2S_3-Sol	KCl	68000
As_2S_3-Sol	$\frac{Fe(CN)_6K_4}{4}$	90000
Fe_2O_3-Sol	$\frac{\left[(NH_3)_4\,Co\!<\!{NH_2 \atop OH}\!>\!Co(NH_3)_4\right]Cl_4,\ 4\,H_2O}{4}$	5400

Diese Versuche lehren, dass man jedenfalls mit geeigneten Ionen einen Buckel in der ζ-c-Kurve erzielen kann, aber sehr ausgesprochen ist die Neigung dazu bei unseren As_2S_3- und Fe_2O_3-Sol nicht vorhanden. Die meisten Elektrolyte bedingen von vornherein eine Erniedrigung des ζ-Potentials.

Folgende Erklärung für das verschiedenartige Verhalten unserer Sole, verglichen mit anderen elektrokinetischen Messungen, ist wohl wahrscheinlich. Hevesy[2]) hat darauf hingewiesen, dass anscheinend alle Kolloidteilchen, bzw. überhaupt alle Teilchen, die sich in Wasser elektrisch aufladen können, ein Bestreben haben, dies bis zu einem gewissen Maximalwert zu tun, der ungefähr 70 Millivolt beträgt. Wenn nun die Kolloidteilchen im ursprünglichen Sol ein ζ-Potential haben, das dem Maximalwert von 70 Millivolt naheliegt, so werden sie nicht geneigt sein, sich stärker aufladen zu lassen. Man erhält keinen Buckel in der ζ-c-Kurve. Dies trifft für unser Sol zu, denn das reine As_2S_3-Sol hatte einen ζ-Wert von etwa 90 Millivolt, das Fe_2O_3-Sol einen von 53 Millivolt. Wenn dagegen die Kolloidteilchen im ursprünglichen

[1]) Siehe z. B. Freundlich und Buchler, Kolloidzeitschr. **32**, 305 (1923).
[2]) Kolloidzeitschr. **21**, 129 (1917).

Sol nur einen kleinen ζ-Wert haben, so wird eine entsprechend stärkere Aufladung statthaben. Sie ist tatsächlich z. B. stark bei Messungen von Loeb[1]), an verschiedenen Solen, z. B. solchen von Kollodium, Mastix und anderen; hier betrug der ζ-Wert im ursprünglichen Sol nur 10 bis 20 Millivolt[2]).

Die Ko. W. der Tabelle 21 veranlassen noch eine Erörterung der in der Einleitung kurz berührten Frage, wie weit wirklich ein kritisches Potential, unterhalb dessen das Sol merklich unbeständig wird, vorhanden ist. Der von uns gefundene ausgesprochene Parallelismus zwischen γ- und $\mathfrak{C}$-Werten ist ja eine entschiedene Bestätigung eines solchen Potentials. Extrapoliert man aus den ζ-c-Kurven den ζ-Wert, der den Ko. W. entspricht, so erhält man aus den Kurven der Fig. 3 einen Wert von etwa 26 Millivolt für das As_2S_3-Sol, aus den Tabellen 10 bis 15 einen Wert von etwa 23 Millivolt für das Fe_2O_3-Sol. Vergleicht man aber die Ko. W. der Tabelle 21 mit den aus den Tabellen 18 bis 20 folgenden ζ-c-Kurven, so begegnet man einigen Schwierigkeiten; man hat den Eindruck, als wäre das Absinken des ζ-Wertes mit steigender Konzentration nicht stark genug, dass beim Ko. W. das kritische Potential von etwa 25 Millivolt erreicht wü de. Dies Bedenken ist vielleicht bei den Versuchen am As_2S_3-Sol mit KCl nicht schwerwiegend. Hier ist der Abstand vom letztgemessenen, freilich recht unsicheren ζ-Wert bei einer Konzentration von 10000 Mikromol bis zum Ko. W. von 68000 Mikromol so gross, dass die Kurve noch stark genug abfallen könnte. Ernsthaft sind die Bedenken aber bei den Versuchen mit $Fe(CN)_6K_4$ am As_2S_3-Sol und mit dem Kobaltsalz beim Fe_2O_3-Sol. Man hat sich dem Ko. W. etwa auf die Hälfte genähert — 53000 gegen 90000 Mikromol, bzw. 2800 gegen 5400 Mikromol — und doch zeigt die ζ-c-Kurve noch keine Neigung, abzusinken. Man muss entweder annehmen, dass sie trotzdem bei höheren Konzentrationen stark abfällt und beim Ko. W. das richtige kritische Potential erreicht, oder man muss mit der Möglichkeit rechnen, dass bei den schwach koagulierenden Elektrolyten bei höheren Konzentrationen noch andere Einflüsse — etwa solche der Leitfähigkeit oder eines eigentlichen Aussalzens — die Flockung verursachen. Powis[3]) hat bei der Koagulation des As_2S_3-Sols durch KCl schon auf ein derartiges Versagen des kritischen Potentials hingewiesen, und neuerdings

[1]) Journ. Gen. Physiol. **6**, 215 (1923).

[2]) Auch wenn man die Formel von Debye und Hückel (siehe S. 71) anwendet, erhält man nur Werte von 15 bis 30 Millivolt.

[3]) Journ. Chem. Soc. London **109**, 734 (1916).

betont es Limburg[1]) sehr entschieden bei der Koagulation von Ölemulsionen; er rechnet namentlich mit einem Einfluss der Leitfähigkeit. Wir haben den Eindruck, dass das kritische Potential dann gilt, so lange die Koagulation durch kleine Elektrolytkonzentrationen, etwa solchen unter 1000 Mikromol, bewirkt wird. Man muss übrigens auch noch bedenken, dass die Sicherheit mit der man das ζ bei den höheren Elektrolytkonzentrationen messen und berechnen kann, immer geringer wird.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit (abgekürzt: k. W. G.) der Kolloidteilchen eines As_2S_3-Sols gemessen unter dem Einfluss einer Reihe von komplexen Kobaltsalzen mit 1- bis 6-wertigen Kationen, die in steigender Konzentration zugesetzt wurden. Die Salze waren

$$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2{}^{(1)}_{(6)}]\,Cl; \quad [Co(NH_3)_4(CO_3)]\,NO_3,\ {}^1/_2\,H_2O;$$

$$[Co(NH_3)_5\,Cl]\,Cl_2; \quad [Co(NH_3)_6]\,Cl_3;$$

$$\left[(NH_3)_4\,Co{<}{}^{NH_2}_{OH}{>}Co(NH_3)_4\right]Cl_4,\ 4\,H_2O;$$

$$\left[Co\left\{{}^{OH}_{OH}{>}Co(NH_3)_4\right\}_3\right]Cl_6.$$

2. Mit denselben Elektrolyten wurden die Koagulationswerte γ des As_2S_3-Sols bestimmt.

3. Aus der k. W. G. wurden die elektrokinetischen Potentiale ζ abgeleitet und für die verschiedenen Salze die Abhängigkeit des ζ-Potentials von der Elektrolytkonzentration c bestimmt. Aus diesen ζ-c-Kurven ergeben sich für ein bestimmtes ζ-Potential die $\mathfrak{C}$-Werte, d. h. diejenigen Konzentrationen, die bei etwa diesem ζ-Wert den verschiedenen Kationen zugehören. Entsprechend der Freundlichschen Adsorptionstheorie der Koagulation erweisen sich die $\mathfrak{C}$-Werte völlig in der gleichen Weise von der Wertigkeit der Ionen abhängig wie die Koagulationswerte.

4. Insbesondere liess sich für die 1- bis 4-wertigen Kationen die weitere Abnahme jener Adsorptionstheorie anwenden, dass jene Kationen in äquimolarer Konzentration gleich stark adsorbiert werden und dass bei der Koagulation äquivalente Mengen adsorbiert werden. Denn die $\log a$-$\log \gamma$- wie die $\log a$-$\log \mathfrak{C}$-Kurven ergaben grade

[1]) Onderzoekingen over emulsies. Dissertation Delft. 1924.

Linien. Sowohl bei der Koagulation, wie bei der Kataphorese wich das 6-wertige Kation

$$\left[Co\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right>Co(NH_3)_4\right\}_3\Big]^{\cdots\cdots}$$

in dem Sinne ab, dass der γ- bzw. $\mathfrak{C}$-Wert zu gross war.

5. Völlig entsprechende Messungen der Koagulation wie der k. W. G. wurden an einem Fe_2O_3-Sol angestellt. Die benutzten Salze waren solche mit komplexen Cyanionen, nämlich:

$$Au(CN)_2K; \quad Au(CN)_4K; \quad Pt(CN)_4K_2;$$
$$Cu(CN)_4K_3; \quad Fe(CN)_6K_3; \quad Fe(CN)_6K_4;$$

6. Auch hierbei war der Parallelismus zwischen den γ- und $\mathfrak{C}$-Werten vollkommen. Die Annahme, dass die verschiedenen Anionen in äquimolarer Konzentration gleich stark adsorbiert würden, erwies sich aber nur in ganz beschränktem Masse gültig; insbesondere stellte sich heraus, dass das $Au(CN)_2'$-Ion weit schwächer wirkt als das $Au(CN)_4'$-Ion und das $Cu(CN)_4'''$-Ion schwächer als das $Fe(CN)_6''''$-Ion.

7. Im Gegensatz zu früheren Messungen der Abhängigkeit des ζ-Potentials von der Elektrolytkonzentration zeigten die von uns mit den bisher genannten Salzen gemessenen ζ-c-Kurven keinen anfänglichen Anstieg des ζ-Potentials. Ein solcher wurde nur mit stark aufladenden mehrwertigen Ionen erzielt, mit dem $Fe(CN)_6''''$-Ion beim As_2S_3-Sol und dem

$$\left[(NH_3)_4\,Co\Big<\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}\Big>Co(NH_3)_4\right]^{\cdots\cdot}\text{-Ion}$$

bei Fe_2O_3-Sol.

8. Das unter 7 beschriebene Verhalten erklärt sich wohl daraus, dass das reine As_2S_3-Sol bzw. Fe_2O_3-Sol von vornherein einen hohen ζ-Wert hat. Eine Aufladung ist dagegen zu erwarten, wenn der ζ-Wert des ursprünglichen Sols klein ist.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische und Elektrochemie.

Untersuchungen über die photographische Schwärzungskurve.

Von

Walter Meidinger.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 10. 24.)

Einleitung.

Die Quantentheorie ist in neuerer Zeit mehrfach auf die photographische Platte angewandt worden und zwar in verschiedener Weise. Während Eggert und Noddack[1]) nachweisen konnten, dass das Quantenäquivalentgesetz bei der Entstehung des latenten Bildes gilt, steht im Vordergrund bei der Anwendung der Quantentheorie in amerikanischen Arbeiten[2]) das entwickelte Korn. Mit Hilfe des Quantenäquivalentgesetzes, nach welchem einem absorbierten Quant ein Silberatom entspricht, war es zum ersten Male möglich, auf die Masse des latenten Bildes zu schliessen. Durch diese Messungen ist ein neuer Gesichtspunkt gegeben, von dem eine Untersuchung der Schwärzungskurve aussichtsreich erschien.

Die vorliegende Arbeit enthält hauptsächlich experimentelles Material, das von Noddack[3]) zu theoretischen Betrachtungen unter Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung verwandt worden ist, und zerfällt in einen allgemeinen und speziellen Teil. Der erste Teil umfasst die Untersuchungen der wichtigsten Faktoren, von der jede Schwärzungskurve abhängig ist, wie: Strahlungsquelle, Entwicklung und

[1]) Zur Prüfung des photochemischen Äquivalentgetetzes an Trockenplatten, Zeitschr. f. Physik **20**, 299 (1923).

[2]) Siehe die Anmerkung 2, S. 113.

[3]) Zeitschr. f. Phys. **1925**.

spez. Eigenschaften der Emulsion. Denn es war dem Ziel der Arbeit entsprechend notwendig, den Einfluss dieser Faktoren auf die Gestalt der Schwärzungskurve genau zu kennen, um Bedingungen herauszuarbeiten, die für einen bestimmten Plattentyp eine konstante Kurve ergeben.

In dem speziellen Teil sind von einigen Emulsionen, die praktisch Verwendung finden, die für die theoretische Betrachtung notwendigen statistischen Daten ermittelt und zusammengestellt.

Das durch die Entwicklung hervorgerufene Silber, welches die Schwärzung auf der Platte verursacht, wurde nach drei Methoden gemessen:

1. Durch optische Dichtemessungen mit einem König-Martensschen Polarisationsphotometer.

2. Durch Titration des Silbers nach Volhard. — Von der entwickelten, fixierten und gewaschenen Platte wurde die gequollene Schicht abgeschabt, die Gelatine mit möglichst wenig halogenfreier Salpetersäure zerstört und das gebildete Silbernitrat nach Volhard mit $^1/_{100}$ normal Ammonium-Rhodanid-Lösung titriert.

3. Durch Kornzählung[1]. — Auf einer normalen Platte können Kornzählungen bei höheren Dichten wegen der zu dichten Lagerung der Körner nicht ohne weiteres vorgenommen werden. Es wurden daher die zur Kornzählung verwendeten Emulsionen vor dem Giessen mit Gelatine auf das 20 bis 40fache verdünnt. Die Zählungen wurden mit einem Zeiss-Mikroskop bei 1800facher linearer Vergrösserung innerhalb eines Rasterokulars vorgenommen. Die Grösse eines Rasters betrug $3{\cdot}05 \cdot 10^{-6}$ qcm. Die Ergebnisse sind immer das Mittel aus 150 Rastern: Je 50 Raster wurden an drei verschiedenen Stellen der Platte ausgezählt.

I. Allgemeiner Teil.

Einfluss der Strahlenart.

Die Untersuchung der Schwärzungskurve hat bisher gezeigt, dass Licht von 460 $m\mu$ bis zu den Röntgenstrahlen, ferner schnelle Elektronen (β-Strahlen), Kanalstrahlen und α-Strahlen die photographische Platte beeinflussen. Man kann zwei extreme Formen der Schwärzungskurve unterscheiden: einerseits die durch Lichtstrahlen hervorgerufene, andererseits die Kurve der α-Strahlen[2]. Die logarithmische Kurve hat eine

[1] Kornzählungen sind zur Untersuchung des photogr. Negativs schon mehrfach angewandt worden, vgl. z. B.: K. Schaum und V. Bellach, Physik. Zeitschr. 1901 und Sheppard und Mees, Theorie des photogr. Prozesses, S. 77 ff.

[2] Vgl. H. Salbach, Zeitschr. f. Physik **11**, 107 (1922).

ausgesprochene S-Form (Fig. 1*a*), während die α-Strahlen einen linearen Anstieg der Kurve verursachen (Fig. 1*b*). Für Röntgenstrahlen gilt im allgemeinen das gleiche wie für α-Strahlen[1]. Die Röntgenstrahlenkurve liegt der Form nach zwischen der Licht- und α-Strahlenkurve.

Untersucht wurden vor allem Licht- und α-Strahlen. Für exakte Messungen mit Lichtstrahlen ist es notwendig, mit bestimmter Wellenlänge zu arbeiten. Durch Filter (ammoniakalische Kupfersulfatlösung und Chininsulfatlösung) wurde die Linie 436 mμ aus dem Licht einer Quecksilberbogenlampe herausfiltriert und ihre Intensität durch Vorschalten von Blenden variiert. Mit Hilfe einer Thermosäule und eines Spiegelgalvanometers wurde nach der Gerlachschen Methode die Energie dieser Strahlungsquelle im absoluten Masse gemessen.

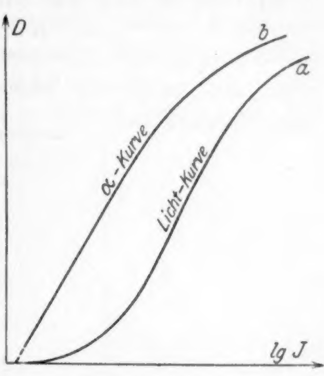


Fig. 1.

Der im Verlauf der Arbeit verwendete α-Strahler war ein Poloniumpräparat, also ein reiner Alphastrahler. Das Polonium war auf den Spitzen zweier 1 cm langer Nickeldrähte niedergeschlagen, die in 0·5 cm Höhe mitten über einer Metallblende mit einer Lochgrösse von 1 qcm angebracht waren.

Einfluss der Entwicklung. — Zusammensetzung des Entwicklers.

Bei der Entwicklung mit organischen Reduktionsmitteln besteht die Entwicklerlösung gewöhnlich aus dem Reduktionsmittel, Alkalisulfit, Alkali und Bromkali. Um den Einfluss der Komponenten einer solchen Entwicklerlösung zu untersuchen, wurde immer nur eine Komponente variiert, und die übrige Zusammensetzung konstant gelassen. Beobachtet wurde die Entwicklungsgeschwindigkeit nach einer bereits von Watkins[2] angewandten Methode. Streifen eines Plattentyps wurden in einem Papierskalenphotometer gleich lange belichtet und die Zeit des ersten Erscheinens des fünften Punktes mit der Stoppuhr ermittelt. Als Entwicklersubstanz diente Metol. (Schwefelsaures Salz des Monomethylparaamidophenols.) In Tabelle 1 ist die Metolkonzentration, in Tabelle 2

[1] Vgl. Friedrich und Koch, Ann. d. Phys. **45**, 399 (1914); Glocker und Traub, Physik. Zeitschr. **22**, 345 (1921).

[2] Vgl. Sheppard und Mees, Theorie des photographischen Prozesses, S. 99.

die Alkali- und in Tabelle 3 die Sulfitkonzentration variiert. Fig. 2 zeigt die dazugehörigen Kurven.

Tabelle 1.
Einfluss der Variation der Konzentration des Reduktionsmittels (Metol) auf die Entwicklungsgeschwindigkeit ϑ.
5 ccm 1 norm. $NaOH$.

0·3 mol. Metol ccm	$\vartheta = \frac{1}{t''}$
0·5	1·3
1·0	2·0
5·0	9·5
8·0	15·4
9·0	11·5
10·0	8·2
12·0	4·8
14·0	3·8
17·0	1·3
20·0	0·4
21·0	0·003

Tabelle 2.
Einfluss der Variation der OH-Ionenkonzentration auf die Entwicklungsgeschwindigkeit ϑ.
10·0 ccm 0·3 mol. Metol.

1 norm. $NaOH$ ccm	$\vartheta = \frac{1}{t''}$
2·0	0·00
2·5	0·00
3·5	4·0
4·0	6·0
6·0	7·3
8·0	12·0
16·0	25·0
25·0	40·0

Tabelle 3.
Einfluss von Sulfit auf die Entwicklungsgeschwindigkeit ϑ.
10·0 ccm 0·3 mol. Metol. 5·0 ccm 1 norm. $NaOH$.

$Na_2SO_3 . 7\,H_2O$ 20%ig ccm	$\vartheta = \frac{1}{t''}$
0	6·7
10	7·3
20	6·7
40	6·7
80	6·5

Sulfit ist, wie man sieht, bei Überschuss von OH-Ion ohne Einfluss. Die beiden anderen Kurven zeigen zunächst einen linearen Anstieg, also Proportionalität zwischen Konzentration und Entwicklungsgeschwindigkeit als Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes. Bei der Kurve für die Variation des Metols zeigt sich die Bedeutung der OH-Ionen für das Eintreten der Entwicklung. Sie steigt zunächst mit zunehmender Metolkonzentration bei konstanter OH-Ionenkonzentration linear an, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder ab, um gegen den Wert 0 zu konvergieren. Der Wert 0 für die Entwicklungsgeschwindigkeit ist erreicht, wenn die Schwefelsäure des Metols gerade durch die OH-Ionen abgesättigt ist.

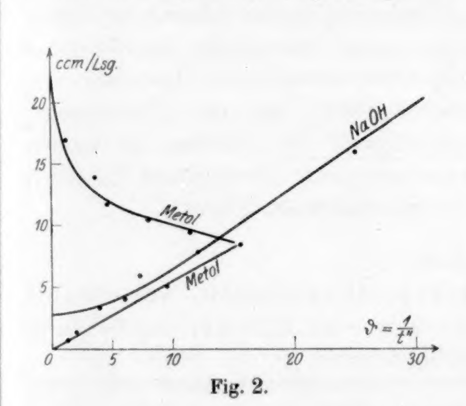


Fig. 2.

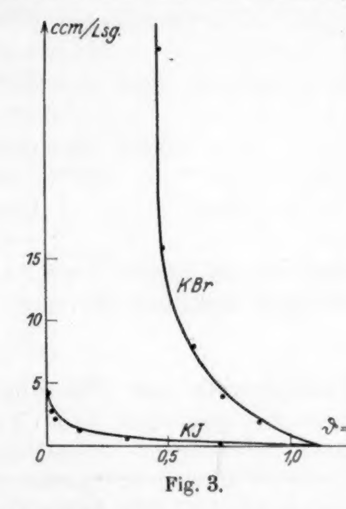


Fig. 3.

Der Zusatz von Bromion zum Entwickler bewirkt, wie bekannt ist, eine Verzögerung der Entwicklung. Tabelle 4 und Fig. 3 enthalten

Tabelle 4. Einfluss von Bromion als Zusatz zum Entwickler auf die Entwicklungsgeschwindigkeit ϑ.
10·0 ccm Metollösung, 3%ig. 20·0 ccm Sulfit, 20%ig.
5·0 ccm $NaOH$-Lösung, 4%ig.
(Nach Zusatz von Bromkalilösung aufgefüllt auf 100 ccm.)

KBr-Lösung 12%ig ccm	$\vartheta = \frac{1}{t''}$
0	1·01
2·0	0·87
4·0	0·72
8·0	0·50
16·0	0·48
32·0	0·46
64·0	0·48

die Daten der hierüber angestellten Versuche. Auffallend ist, dass die Entwicklungsgeschwindigkeit gegen einen Grenzwert konvergiert.

Diese Tatsache spricht gegen die Annahme, dass sich die Entwicklung in Lösung vollzieht. Sie lässt sich jedoch vereinbaren mit der Annahme einer Grenzflächenreaktion[1]) und einer Adsorption von Bromion am Korn, wodurch vielleicht ein Schutz für das Korn gegen den Angriff des Entwicklers entstehen kann.

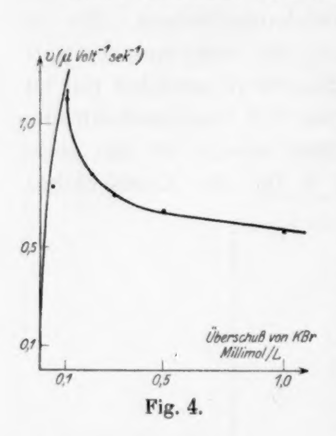


Fig. 4.

Um die Abhängigkeit der Ladung der Bromsilberteilchen von dem Überschuss der Bromionen in der Lösung zu untersuchen, wurde Bromsilber in wässeriger Lösung bei verschiedenem Überschuss von Bromion gefällt, und die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen im elektrischen Feld im Apparat nach Nernst bestimmt. Die folgende Tabelle 5 und Fig. 4 enthalten die Daten der so erhaltenen Kurve.

Tabelle 5.
Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit kolloidaler Bromsilberteilchen vom Überschusse an *KBr* bei der Bildung des Bromsilbers.

0·01 norm. *KBr* ccm	0·01 norm. $AgNO_3$ ccm	Überschuss v. *KBr* Millimol/Liter	$cm \cdot volt^{-1} sec^{-1}$	Bemerkungen
30·00	20·00	1·000	$0{\cdot}57 \cdot 10^{-4}$	*KBr*-Lsg + $AgNO_3$-Lsg Aufgefüllt auf 100 ccm
28·00	20·00	0·800	$0{\cdot}62 \cdot 10^{-4}$	
25·00	20·00	0·500	$0{\cdot}65 \cdot 10^{-4}$	
23·00	20·00	0·300	$0{\cdot}71 \cdot 10^{-4}$	
22·00	20·00	0·200	$0{\cdot}80 \cdot 10^{-4}$	
21·00	20·00	0·100	$1{\cdot}10 \cdot 10^{-4}$	Aufgefüllt auf 500 ccm
20·50	20·00	0·050	$0{\cdot}75 \cdot 10^{-4}$	
20·25	20·00	0·005	—	

Der Anstieg der Wanderungsgeschwindigkeit bei abnehmendem Bromionüberschuss lässt schliessen, dass die Koagulation der Primärteilchen zu Sekundärteilchen in schnellerem Masse zunimmt, als ihre Ladung abnimmt. In der Nähe des isoelektrischen Punktes fällt die die Wanderungsgeschwindigkeit plötzlich steil ab, und das Sol beginnt

[1]) Vgl. Volmer, Zeitschr. f. wiss. Photographie **20**, 189 (1921).

auszuflocken. Derartige Untersuchungen an Emulsionen vorzunehmen, verhinderte die Gelatine, da sie die Körner zur Anode und Kathode gleich schnell wandern liess. Es ist jedoch anzunehmen, dass qualitativ ähnliche Verhältnisse wie in wässeriger Lösung vorliegen.

Ausser Bromion wurde auch noch Jodion und Chlorion dem Entwickler hinzugefügt. Durch Jodion wird schliesslich jede Entwicklung verhindert (Tabelle 6, Fig. 3).

Tabelle 6.
Abhängigkeit der Entwicklungsgeschwindigkeit vom Zusatz von Jodion zum Entwickler.
10·0 ccm Metollösung, 3%ig. 20·0 ccm Sulfit, 20%ig.
5·0 ccm Natronlauge, 4%ig.
(Nach Zusatz von Jodkalium aufgefüllt auf 100 ccm.)

KJ-Lösung 17%ig ccm	$\vartheta = \frac{1}{t''}$
0·0	1·1
0·5	0·33
1·0	0·17
2·0	0·03
4·0	0

Der Grund hierfür dürfte neben der oben angedeuteten Ionenadsorption in der oberflächlichen Umwandlung von Bromsilber in sehr schwer reduzierbares Jodsilber su suchen sein.

Chlorion als Entwicklerzusatz zeigte keine Wirkung (Tabelle 7).

Tabelle 7.
Einfluss von *Cl*-Ion im Entwickler auf die Entwicklungsgeschwindigkeit ϑ.
10·0 ccm Metollösung, 3%ig. 20·0 ccm Sulfitlösung, 20%ig.
5·0 ccm Natronlauge, 4%ig.
(Nach Zusatz von *NaCl*-Lösung aufgefüllt auf 100 ccm.)

NaCl-Lösung 6%ig ccm	$\vartheta = \frac{1}{t''}$
0·0	1·1
2·0	1·0
30·0	1·1
73·0	1·0

Schleier.

Mit steigender Entwicklungsdauer nimmt der sogenannte Schleier, d. h. die Entwicklung unbelichteter Stellen zu. Beim Photometrieren muss dieser Schleier berücksichtigt werden und zwar geschieht das meist in der Art, dass man ihn von allen Schwärzungen von den höchsten bis zu den niedrigsten gleichmässig abzieht. Schon Sheppard und Mees[1]) haben darauf hingewiesen, dass dieses Verfahren nicht angängig ist. Es lässt sich sehr leicht eine Rechnung durchführen, die eine exaktere Schleierkorrektion liefert. Es sei S Anzahl der gezählten Schleierkörner, $S_{\text{korr.}}$ Anzahl der korrigierten Schleierkörner für die Belichtung x, n Anzahl aller gezählten entwickelten Körner und N Gesamtzahl der vorhandenen Bromsilberkörner pro qcm und x die korrigierte Anzahl Lichtkörner. Dann muss sein

$$x = n - S_{\text{korr.}}$$

und

$$S_{\text{korr.}} = \frac{N - x}{N} \cdot S. \tag{1}$$

Beide Gleichungen zusammengefasst:

$$x = N \frac{n - S}{N - S} \cdot \tag{2}$$

Auf praktische Messungen, bei denen fast ausschliesslich die optische Dichte bestimmt wird, kann man diese Ergebnisse übertragen. Der Schleierfaktor in (1) $\frac{N - x}{N}$, mit dem der gemessene Dichteschleier zu multiplizieren ist, ergibt sich dann für Agfa-„Tiefdruck“ zu:

Tabelle 8.
Schleierfaktor in Abhängigkeit von der optischen Dichte.

Dichte	Schleierfaktor
0·00	1·00
0·50	1·00
0·75	0·90
1·00	0·85
2·00	0·65
3·00	0·45
4·00	0·25

Entsprechend diesen Überlegungen ist die Schleierkorrektion im folgenden Kapitel exakt berechnet (Tabelle 9a).

[1]) Loc. cit., S. 66, 77.

Aus der maximalen, ausentwickelten Schleierschwärzung lässt sich noch ein interessanter Schluss ziehen. — Die Schwärzung des Schleiers steigt mit der Entwicklungszeit ganz analog der Schwärzung für einen bestimmten Lichtwert an. Man kann also den Schleier als latentes Bild auffassen. Tabelle 9 zeigt den Verlauf der Schleierkurve für die „Agfa“ Spezial-Emulsion mit dem Endwert 1·46. Um die Anzahl der Silberatome pro Korn für das „latente“ Bild des Schleiers zu berechnen, wurde eine Dichte (1·56), die sich nur wenig über den Schleier (1·46) erhebt, gewählt. Für die Dichtezunahme $1·56 - 1·46 = 0·10$ ist eine Energieabsorption von $1·46 \cdot 10^{-6}$ · Lumensec. $= 2·9 \cdot 10^{8}$ Quanten nötig, d. h. es werden $2·9 \cdot 10^{8}$ Silberatome pro qcm in Freiheit gesetzt. Setzt man nun die Schwärzungen proportional den absorbierten Lichtmengen, d. h. den vorhandenen Silberatomen, eine Annahme, die sicher nicht streng richtig ist, aber für den unteren Teil der Schwärzungskurve angenähert gilt, so ergibt sich für die Anzahl der Silberatome x des latenten Schleierbildes folgende Proportion: $x : 2·9 \cdot 10^{8} = 1·46 : 0·1$; $x = 14·6 \cdot 2·9 \cdot 10^{8} = 4 \cdot 10^{9}$ Silberatome pro qcm. Da pro qcm der Platte $2·5 \cdot 10^{8}$ Körner vorhanden sind, folgt, dass bei der Reifung[1]) von „Spezial“ pro Korn etwa 20 Silberatome gebildet werden.

Tabelle 9.
Schleierkurve (Agfa „Spezial“).

Entwicklungsdauer (Std.)	Schleierdichte
0·25	0·55
0·50	0·81
0·75	0·75
1·00	0·94
1·50	0·99
2·00	1·08
3·00	1·30
4·00	1·46
6·00	1·46

Einfluss der Entwicklungsdauer.

Der bekannte Einfluss der Entwicklungszeit ist in Tabelle 9a und Fig. 5 dargestellt.

Mit zunehmender Entwicklungsdauer wird die Schwärzungskurve bei ein und demselben Emulsionstyp steiler und die maximale Schwärzung wird grösser. Im allgemeinen ist nach 10 Minuten der Grenzwert erreicht. Der abzuziehende Schleier ist entsprechend der Betrachtung im obigen Kapitel berechnet.

[1]) Siehe S. 103.

Tabelle 9a. Einfluss der Entwicklung...
Anwendung der exakt...

Entwicklungsdauer Minuten	log der Belichtungszeit 0·4			0·9			1·4		
	Dichte gem.	Schleier ber.	Dichte korr.	Dichte gem.	Schleier ber.	Dichte korr.	Dichte gem.	Schleier ber.	Dichte korr.
1	0·075	0·05	0·02	0·15	0·05	0·10	0·30	0·05	0·25
2	0·125	0·08	0·045	0·225	0·08	0·15	0·48	0·08	0·40
4	0·20	0·13	0·070	0·385	0·13	0·26	0·70	0·12	0·58
8	0·30	0·21	0·09	0·525	0·21	0·32	1·02	0·18	0·94
16	0·425	0·31	0·115	0·725	0·25	0·48	1·32	0·25	1·07
32	0·575	0·43	0·145	0·875	0·38	0·50	1·57	0·32	1·25
64	0·675	0·52	0·155	0·975	0·48	0·50	1·05	0·38	1·27

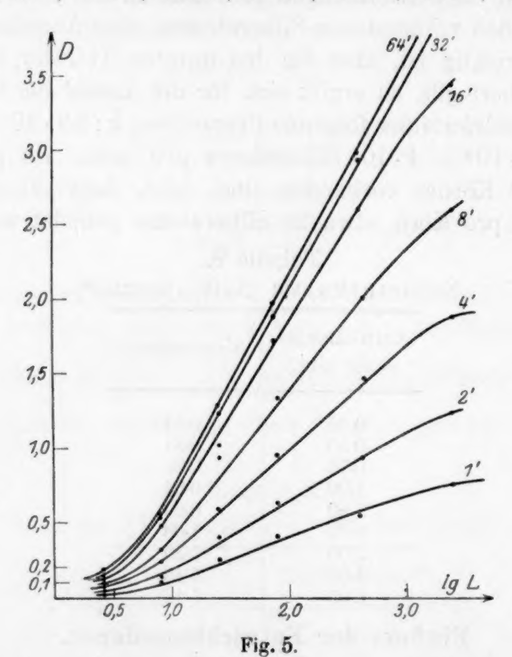


Fig. 5.

Chemische Konstitution der Entwicklersubstanz.

Die meisten organischen Entwickler sind Derivate der Benzol- oder Naphthalinreihe. Für die entwickelnden Eigenschaften jedes dieser Körper ist es eine notwendige Bedingung, dass der Körper mindestens zwei substituierte NH_2- oder OH-Gruppen enthalten muss, und dass diese in der *o*- oder *p*-Stellung sein müssen. Dies erscheint einleuchtend, wenn man sich für die einzelnen Verbindungen die Oxydations-

…er auf die Schwärzungskurve.
…leierkorrektion.

log der Belichtungszeit									Schleier gem.
1·9			2·6			3·4			
Dichte gem.	Schleier ber.	Dichte korr.	Dichte gem.	Schleier ber.	Dichte korr.	Dichte gem.	Schleier ber.	Dichte korr.	
0·45	0·05	0·40	0·60	0·05	0·55	0·80	0·04	0·76	0·05
0·70	0·07	0·63	1·00	0·07	0·93	1·30	0·064	1·24	0·08
1·05	0·11	0·94	1·55	0·09	1·45	1·98	0·09	1·89	0·13
1·50	0·16	1·34	2·12	0·13	2·00	2·75	0·11	2·64	0·21
1·95	0·20	1·75	2·75	0·16	2·59	3·55	0·11	3·44	0·31
2·25	0·26	1·99	3·12	0·19	2·93	4·0	0·10	3·90	0·43
2·25	0·31	1·94	3·20	0·22	2·98	4·1	0·13	3·97	0·52

produkte zu konstruieren versucht. Für den einfachsten Fall des Hydrochinons, Resorcins und Brenzkatechins, wobei als Konstitutionsformel für Chinon die folgende gelten soll:

O
‖
(Ring)
‖
O ,

ist nun offenbar der Übergang in das stabile Oxydationsprodukt nur beim Hydrochinon und Brenzkatechin naheliegend:

OH / OH ⟶ O / O und OH, OH ⟶ O, =O

während für Resorcin kein entsprechender Oxydationskörper sich konstruieren lässt:

OH, OH ⟶ O, =O nicht möglich!

Hydrochinon und Brenzkatechin sind gute Entwickler, während Resorcin nicht entwickelt. Ebenso liegen die Verhältnisse in der Naphthalinreihe bis auf einen Körper, der nicht untersucht wurde. Das Entwicklungsvermögen ist hier folgendermassen bei den 10 möglichen Isomeren verteilt:

	1·2	1·3	1·4	1·5	1·6	1·7	1·8	2·3	2·6	2·7
Experiment .	entw.	nicht	entw.	entw.	?	entw.	entw.	entw.	entw.	nicht
Theorie . .	+	−	+	+	−	+	+	+	+	−

Physikalische Entwicklung.

Bei der vorstehend behandelten chemischen Entwicklung wird das Silber von der Schicht der Platte selbst geliefert. Man kann jedoch auch nach vorhergehendem Ausfixieren dieses Silber in einer Silberlösung von aussen mit dem Reduktionsmittel einführen, d. h. man entwickelt physikalisch. Für diese Entwicklungsweise ist die Art des Fixierens von grosser Bedeutung, wie zuerst Lumière und Seyewetz gezeigt haben[1]. Denn das latente Bild wird durch das Fixiersalz angegriffen. Der Vergleich zwischen einer physikalisch und einer chemisch entwickelten Platte zeigt denn auch, dass die erstere wesentlich unempfindlicher ist, dass also das latente Bild anscheinend bei der physikalischen Entwicklung wesentlich schlechter ausgenutzt wird.

Bei den folgenden Versuchen wurde ein physikalischer Entwickler nach einem Rezept von Lumière und Seyewetz[2] verwandt, der statt des Silbers Quecksilber enthält und dieses an die Silberkeime des latenten Bildes anlagert.

I	II
100 ccm Wasser	100 ccm Wasser
20 g Natriumsulfit krist.	2 g Natriumsulfit krist.
1 g Quecksilberbromid	2 g Metol

Zum Gebrauch: 70 ccm Lösung I : 30 ccm Lösung II.

Tabelle 10 enthält Daten eines Versuches, der die Abhängigkeit der physikalischen Entwicklung von der Konzentration des Fixierbades zeigt. Mit abnehmender Konzentration nähert man sich der chemischen Entwicklung.

[1]) Lumière und Seyewetz, Compt. rend. **153**, 102 bis 104.
[2]) Loc. cit.

Tabelle 10.
Abhängigkeit der Empfindlichkeit einer physikalisch entwickelten Emulsion von der Konzentration des Fixierbades.

Belichtungsdauer in Sek.	Konzentration des Fixierbades %	Relative Empfindlichkeit
10	20	0·0
10	10	0·08
10	5	0·10
10	2	0·12
10	1	0·16
10	0·5	0·27
10	0·25	0·60
10	chem. entwickelt	1·0

Die Abhängigkeit von der Fixierdauer bei konstanter Konzentration des Fixiersalzes, d. h. also die Löslichkeit von metallischem Silber in Thiosulfat ersieht man aus Tabelle 11. Es wurden Platten mit Gelatine, die kolloidales Silber enthielt, begossen, der Einwirkung des Thiosulfats ausgesetzt und das in der Schicht verbleibende Silber zu verschiedenen Zeiten titriert.

Tabelle 11[1].
Lösung von metallischem Silber durch Thiosulfat (20%).

Fixierdauer in Min.	mg Silber in der Schicht
0	1·26
10	1·01
20	0·84
40	0·59
60	0·45
90	0·30
120	0·22

Fixiert man unter Zusatz von Natronlauge, so kommt man zu noch besseren Resultaten und erreicht fast die chemische Entwicklung (Tabelle 12).

Alle diese Versuche bestätigen die Annahme, dass das Silber des latenten Bildes beim Fixieren der ausfixierten, unentwickelten Platte teilweise herausgelöst wird.

[1]) Zitiert aus Eggert und Noddack, loc. cit.

Tabelle 12.
Abhängigkeit der Empfindlichkeit einer physikalisch entwickelten Emulsion vom Zusatz von Natronlauge zum Fixierbad.

Belichtungs-dauer in Sek.	Konzentration des Fixierbades %	Zugesetzte Natronlauge 10%ig ccm	Relative Empfindlichkeit
10	5	0·05	0·10
10	5	0·50	0·27
10	5	1·00	0·35
10	5	4·00	0·80
10	chemische Entwicklung		1·00

Fig. 6.

Fig. 7.

Die logarithmische Schwärzungskurve einer physikalisch entwickelten Platte sieht wesentlich anders aus, als die einer chemisch entwickelten. Sie zeigt im unteren Teil keine Durchbiegung, sondern steigt geradlinig an (Fig. 6). Sie wird mit anderen Worten durch eine einfache Exponentialfunktion dargestellt.

Abhängigkeit vom Emulsionstyp.

Bei gleichartiger Belichtung und Entwicklung wird die Schwärzungskurve bestimmt durch den Emulsionstyp. Man unterscheidet unempfindliche (Fig. 7*a*) und hochempfindliche Platten (Fig. 7*b*), und weiter Platten mit steiler (Fig. 7*a*) und flacher Gradation (Fig. 7*b*).

Unter Empfindlichkeit soll immer der Schwellenwert, d. h. die kleinste Lichtmenge, die noch eben einen entwickelbaren und erkennbaren Lichteindruck gibt, verstanden werden.

Korngrösse.

Die Empfindlichkeit einer Emulsion wird bis zu einem gewissen Grade durch die Grösse der Bromsilberkörner bedingt. Es gelingt nicht, bei der gewöhnlichen Art des Reifens — wie man die Steigerung der Empfindlichkeit einer Emulsion durch Digestion der Bromsilberkörner in Gelatinelösung nennt — die Korngrösse beliebig weitzutreiben, weil die Gelatine, deren Abbauprodukte eine teilweise Reduktion des Bromsilbers und so eine allgemeine Verschleierung der Emulsion verursachen, zerstört wird. Man nennt solche Emulsionen überreift. Daher wurde versucht, Bromsilber in wässeriger Lösung zu fällen, zu reifen und dann erst zu emulsionieren. Man erreicht jedoch auf diese Weise selbst bei Anwendung von Reifungsmitteln, wie Zinkbromid oder Cadmiumbromid, die in starkem Masse mit Bromsilber Komplexionen liefern und daher Bromsilber lösen, immer nur eine maximale Grenze, die auch die in der Gelatine gereiften Körner nicht übertrifft. Es ist anzunehmen, dass der Korngrösse durch Kapillarkräfte eine Grenze gesetzt ist.

Von der Korngrösse einer Emulsion ist vor allem auch ihre Deckkraft abhängig. Denn eine bestimmte Silbermenge pro Flächeneinheit erzeugt je nach dem Grade der Verteilung eine andere Schwärzung. Die Tabellen 13a, 14a, 15a enthalten die Daten für drei Emulsionen mit sehr verschiedener Korngrösse. Tabelle 13a gilt für eine grobkörnige, hochempfindliche Porträtemulsion. Tabelle 14a für eine unempfindliche, ziemlich feinkörnige Reproduktionsemulsion, Tabelle 15a für eine sehr feinkörnige Diapositiv-Emulsion.

In Spalte 4 ist jeweils das Verhältnis von Dichte zu Silbermenge angegeben. Es ist nahezu konstant, was nichts anderes als die bekannte Tatsache[1]) erkennen lässt, dass Dichte und Silberkurve parallel laufen. Das Verhältnis der drei Quotienten Dichte durch Silbermenge für die drei Typen stellt das Verhältnis des Deckungsgrades der Emulsionen dar und beträgt im Durchschnitt

$$5:9{\cdot}1:10{\cdot}5,$$

d. h. also, dass die feinkörnigen Emulsionen ungefähr doppelt so stark decken wie die grobkörnige Emulsion.

Um zu untersuchen, ob bei einer bestimmten Schwärzung, die einmal durch längeres Belichten und kürzeres Entwickeln, das zweite Mal durch kürzeres Belichten und längeres Entwickeln hervorgerufen wurde, dieselbe Silbermenge ausgeschieden wird, sind auch noch die

[1]) Sheppard und Mees, loc. cit., S. 43 ff.

Entwicklungskurven für die drei Platten aufgenommen worden, deren Daten in Tabellen 13b, 14b, 15b wiedergegeben sind.

Das mit der Belichtungskurve übereinstimmende Verhältnis Dichte zu Silbermenge beweist, dass für eine bestimmte Dichte unabhängig von Belichtung und Entwicklung vom Entwickler gleiche Silbermengen reduziert werden.

Tabelle 13a.
Belichtungskurve
von Agfa „Spezial".

elative Licht-menge	Dichte	Ag mg/qcm	$\frac{D}{Ag}$
1	0·76	0·145	5·2
2	1·00	0·219	4·8
4	1·45	0·280	5·2
8	1·70	0·320	5·3
16	2·10	0·392	5·3
32	2·25	0·425	5·3
64	2·70	0·460	5·9
128	2·90	0·480	6·1
256	2·95	0·495	6·0
4 · 256	2·70	0·470	5·8
10 · 256	2·55	0·463	5·9
		Mittel:	5·5

Tabelle 13b.
Entwicklungskurve
von Agfa „Spezial".

Relative Licht-menge	Entwick-lungs-dauer	Dichte	Ag mg/qcm	$\frac{D}{Ag}$
etwa 300	15″	0·15	0·032	4·7
	30″	0·45	0·084	5·4
	1′	0·95	0·220	4·3
	1·5′	1·25	0·290	4·3
	2·0′	1·60	0·340	4·7
	3·0′	2·20	0·420	5·2
	5·0′	2·90	0·520	5·6
			Mittel:	4·9

Tabelle 14a.
Belichtungskurve
von Agfa „Reproduktion".

Relative Licht-menge	Dichte	Ag mg/qcm	$\frac{D}{Ag}$
1	0·26	0·026	10·4
2	0·50	0·055	9·1
4	1·20	0·13	9·2
8	2·18	0·22	9·9
16	3·15	0·28	11·2
32	4·20	0·38	11·0
64	—	0·43	—
128	—	0·46	—
		Mittel:	10·0

Tabelle 14b.
Entwicklungskurve
von Agfa „Reproduktion".

Relative Licht-menge	Entwick-lungs-dauer	Dichte	Ag mg/qcm	$\frac{D}{Ag}$
150	20″	0·18	0·015	12·0
	30″	0·60	0·05	12·0
	45″	1·40	0·115	12·0
	1′	1·80	0·195	9·3
	2′	3·60	0·380	9·5
	3′	—	0·50	—
			Mittel:	11·0

Tabelle 15a.
Belichtungskurve
von Agfa „Diapositiv“.

Relative Lichtmenge	Dichte	Ag mg/qcm	$\frac{D}{Ag}$
1	0·05	0·004	12·0
2	0·20	0·014	14·0
4	0·58	0·050	12·0
8	1·40	0·110	13·0
16	1·75	0·165	11·0
32	2·80	0·235	12·0
64	3·15	0·290	11·0
128	3·40	0·320	11·0
2 · 128	3·20	0·310	10·0
4 · 128	3·05	0·295	10·0
			Mittel: 12·0

Tabelle 15b.
Entwicklungskurve
von Agfa „Diapositiv“.

Relative Lichtmenge	Entwicklungsdauer	Dichte	Ag mg/qcm	$\frac{D}{Ag}$
	10″	0·13	0·010	13·0
	20″	0·37	0·032	12·0
	30″	0·75	0·065	12·0
128	45″	1·25	0·150	8·3
	1·0′	1·70	0·200	11·0
	2·0′	2·60	0·300	8·7
	3·0′	3·10	0·375	9·3
				Mittel: 11·0

Die Tatsache, dass eine kleinkörnige Emulsion unter Umständen empfindlicher sein kann als eine grobkörnige, zeigt nun, dass die Korngrösse allein nicht als Kriterium für die spezifischen Eigenschaften einer Emulsion genügt. Dies lässt sich erkennen, wenn man Platten in Säuren oder Basen von Konzentrationen 10^{-4} — 10^{-3} normal badet. Dabei bleibt die Korngrösse konstant und doch wird die Empfindlichkeit der Platte stark verändert. Im Allgemeinen werden unempfindliche Platten von Säuren schwach desensibilisiert, von Alkalien merklich sensibilisiert, dagegen hochempfindliche Platten stark desensibilisiert und von Alkalien nicht sensibilisiert. In Tabelle 16 sind zwei Ver-

Tabelle 16.
Empfindlichkeitsveränderung von Platten durch Baden in sehr verdünnten Säuren bzw. Alkalien.

Säure oder Base	Relative Empfindlichkeit bei 10^{-3} n.	Relative Empfindlichkeit bei 10^{-4} n.	Relative Empfindlichkeit bei 10^{-5} n.	Bemerkungen
H_2SO_4	0·16	0·21	0·27	
HNO_3	0·16	0·35	0·45	Platte mit niedriger
CH_3COOH	0·45	0·60	0·60	Schwelle
$NaOH$	1·0	1·0	1·0	und flacher Gradation
$Ba(OH)_2$	1·0	1·0	1·0	
H_2SO_4	0·6	0·8	1·0	
HNO_3	0·8	1·0	1·0	Platte mit hoher Schwelle und steiler Gradation
$NaOH$	1·7	1·3	1·0	
—	Relative Empfindlichkeit = 1			Ohne Bad

suchsreihen mit einer hochempfindlichen und einer unempfindlichen Emulsion zusammengestellt.

Die Platten sind 3 Stunden in destilliertem Wasser gewässert, in Papierskalenphotometer gleichmässig belichtet und ausentwickelt.

α-Strahlen.

Während die Unterschiede in der Empfindlichkeit und Gradation bei der Bestrahlung mit Licht recht beträchtlich sind, sind sie bei der Verwendung von α-Strahlen als Strahlungsquelle viel weniger auffallend. Der Grund ist in der verschiedenartigen primären Wirkung von Lichtquant und α-Teilchen zu suchen. Noddack[1]) konnte nachweisen, dass ein α-Strahl pro Korn mehrere tausend Silberatome freimacht, während pro Lichtquant nur ein Atom gebildet wird. Man kann für α-Strahlen, ausgehend von einem gemessenen Emulsionstyp, die Schwärzung für jeden anderen Emulsionstyp berechnen, einfach indem man die Schwärzung bei gleicher Wirkung der Energiestrahlen in erster Annäherung proportional der Masse bzw. Konzentration der Bromsilberkörner in der Emulsion setzt.

Für drei verschiedene Plattentypen sind die vorstehenden Betrachtungen theoretisch und experimentell verfolgt worden.

Der theoretische Ansatz geht aus von der Annahme, dass der Weg eines α-Teilchens in der Schicht der Platte umgekehrt proportional der Dichte des von ihm durchdrungenen Materials ist, und dass die dabei geleistete Arbeit immer dieselbe ist.

Sind

A und A' die Arbeiten in zwei verschiedenen Fällen,

r und r' die mittleren Radien der als Kugeln angenommenen Bromsilberkörner,

n und n' die Anzahl der auf den Wegen in der Emulsion vom α-Teilchen durchdrungenen Körner,

k und k' der Proportionalitätsfaktor für die Durchdringung von Gelatine und Bromsilber,

a und a' der Abstand zweier Bromsilberkörner,

so kann man setzen:

$$A = 2r \cdot k' \cdot n + a \cdot k \cdot n$$
$$A' = 2r' \cdot k' \cdot n' + a' \, k \cdot n'$$
$$A = A'$$

---

[1]) Vgl. W. Nernst und W. Noddack, Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss., 1923.

folglich:

$$\frac{n}{n'} = \frac{2r' + a\frac{k}{k'}}{2r + a'\frac{k}{k'}}$$

und

$$\frac{k}{k'} = \frac{2(nr - n'r')}{n'a' - na}.$$

Die Schwärzung sollte proportional den Kornmassen m und m' gesetzt werden, also:

$$S = \frac{n \cdot m}{n' \cdot m'} S'$$

wenn S und S' die Schwärzung für eine bestimmte Bestrahlung ist.

Die α-Kurven für Spezial, Reproduktion und den unempfindlichen Plattentyp (U-Platte) gibt Fig. 8 wieder.

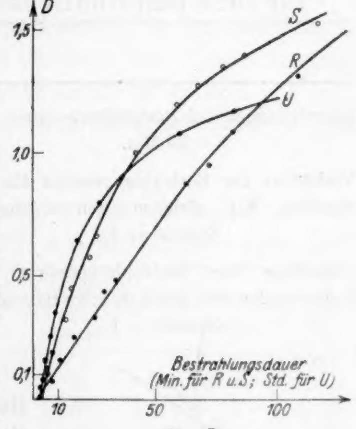


Fig. 8.

Die nötigen Versuchsdaten, wie Kornzahl pro qcm, Silbermenge pro qcm usw. wurden auf bekannte Weise bestimmt. Um die Körner der unempfindlichen Platte zu zählen, musste die Emulsion auf das 25000-fache verdünnt werden und Dunkelfeldbeleuchtung angewandt werden, da die Bromsilberkörner schon ultramikroskopisch sind.

Für Reproduktion und Spezial konnten auch die Zahlen n und n', also die von einem α-Teilchen entwicklungsfähig gemachten Körner bestimmt werden. Die Spur schräg in die Emulsionsschicht einfallender α-Strahlen ist im Mikroskop deutlich als eine Reihe von entwickelten Körnern in Form einer Perlenschnur[1]) erkennbar und somit auch auszählbar. Es liegen im Mittel bei Spezial 7, bei Reproduktion 12 Körner auf der Bahn eines α-Teilchens. Dadurch ist das Verhältnis $\frac{k'}{k}$ nach (9) gegeben zu 0·3.

Die Daten sind in Tabelle 17 für die drei Plattentypen enthalten.

In der Tabelle 18 sind die theoretisch berechneten Werte der Schwärzung mit den experimentell gefundenen verglichen und die relativen Empfindlichkeiten der drei Platten untereinander für Licht- und α-Strahlen gegenübergestellt.

---

[1]) Siehe auch M. Reinganum, Physik. Zeitschr. **12**, 1076 (1911); Michl, Wien. Ber. **121**, 1431 (1912); **123**, 1955, 1965 (1914).

Tabelle 17.

	Spezial	Reproduktion	U-Platte
N (Kornzahl pro qcm)	$3{\cdot}5 \cdot 10^8$	$1{\cdot}0 \cdot 10^9$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{10}$
$AgBr$ (mg pro qcm)	2·1	1·25	1·45
m (g mittlere Kornmasse)	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-12}$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-12}$	$8{\cdot}9 \cdot 10^{-14}$
r (cm)	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}50 \cdot 10^{-5}$
% $AgBr$ in der Trockenemulsion	34	43	43
a (cm)	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$	$0{\cdot}35 \cdot 10^{-4}$	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$

Spez. Gewicht der Gelatine 1·3, des Bromsilbers 6·3.

Tabelle 18.

Vergleichende Tabelle von drei sehr verschiedenen Platten für ihre Empfindlichkeit gegen Licht und α-Strahlen.

	Spezial	Reproduktion	U-Platte
Schwärzungen bei Bestrahlungsdauer $t = 25$ Min.	gef. 0·65 ber. (0·65)	0·35 0·23	0·018 0·025
Verhältnis der Bestrahlungszeiten für α-Strahlen bei gleichen Schwärzungen; Spezial = 1	1 :	1·8 :	43
Verhältnis der Bestrahlungszeiten für Lichtstrahlen bei gleichen Schwärzungen; Spezial = 1	1 :	15 :	1500

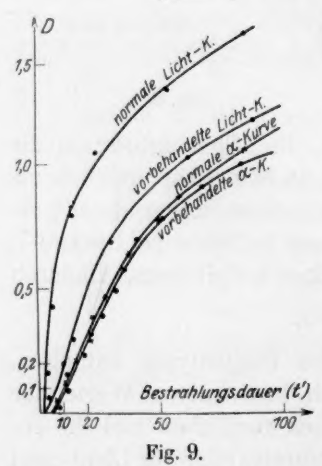


Fig. 9.

Man sieht, dass die grossen Empfindlichkeitsunterschiede für Licht bei den α-Strahlen stark verringert werden, und dass die Schwärzung hier nahezu proportional der Korngrösse und Bromsilberkonzentration ist.

Für Röntgenstrahlen dürften ähnliche Verhältnisse gelten. Sie liegen zwischen Licht- und α-Strahlen.

Auch die Unterschiede, welche bei Lichtstrahlen durch Baden der Platten in Säuren und Alkali vor der Belichtung festzustellen waren, fallen für α-Strahlen fort. Fig. 9 zeigt α-Kurven und Lichtkurven von Platten, die entsprechend den oben beschriebenen Platten vorbehandelt sind, neben den Kurven nicht vorbehandelter Platten. Die α-Kurvenpaare sind im ganzen unteren Teil identisch.

II. Spezieller Teil.

Statistische Untersuchung zweier Plattentypen.

Um an einigen speziellen Plattentypen den Zusammenhang zwischen absorbierter Lichtmenge einerseits, der entwickelten Silbermenge und Kornzahl andererseits zu klären, wurden zwei praktisch verwendete Emulsionen (Agfa „Spezial" und „Reproduktion") benutzt. Für die Zählungen über die ganze Kurve wurden aus den schon oben erwähnten Gründen verdünnte Emulsionen, die möglichst gleichmässig auf Spiegelglas gegossen waren, verwandt. Die Belichtung erfolgte mit dem Licht der Linie 436 mμ einer Quecksilberbogenlampe, wie bereits oben näher beschrieben ist. Da bekanntlich das Reziprozitätsgesetz für die photographische Platte nicht streng gilt, wurde für alle Belichtungen innerhalb einer Versuchsreihe die Intensität konstant gehalten und nur die Expositionszeit variiert. Die Platten wurden 5 Minuten mit $^1/_{20}$ verdünntem Rodinalentwickler entwickelt.

Die Resultate für Agfa „Spezial" und „Reproduktion" sind in den Tabellen 19 und 20 enthalten.

Tabelle 19. $^1/_{18}$ Spezial. $4{\cdot}80 \cdot 10^{-5}$ g *Ag* pro qcm.
$1{\cdot}12 \cdot 10^7$ Bromsilberkörner pro qcm (N); $a = 0{\cdot}012$; $\lambda = 4358$ Å.

Auffallende Lichtmenge		Mittlere Quantenzahl pro Korn	*Ag* g/cm^{-2} (entwickelt)	Gezählte entwickelte Körner pro qcm	Mittlere Kornmasse	% N
Lumensek.	$h\nu$					
$2{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$	$5{\cdot}25 \cdot 10^7$	—	—	—	—	—
5·0	$1{\cdot}05 \cdot 10^8$	0·1	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^3$	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-12}$	0·05
$1{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	2·10	0·2	8·0	$1{\cdot}7 \cdot 10^4$	4·7	0·15
2·0	4·20	0·45	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$	3·9	4·9	0·35
4·0	8·40	0·90	6·2	$1{\cdot}35 \cdot 10^5$	4·6	1·22
8·0	$1{\cdot}68 \cdot 10^9$	1·80	$3{\cdot}05 \cdot 10^{-6}$	6·50	4·7	5·80
$1{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	3·36	3·60	6·00	$1{\cdot}30 \cdot 10^6$	4·6	11·6
3·2	6·72	7·20	9·45	2·1	4·5	18·8
6·4	$1{\cdot}34 \cdot 10^{10}$	14·40	$1{\cdot}32 \cdot 10^{-5}$	3·0	4·4	26·8
$1{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	2·73	29·3	1·67	3·8	4·4	33·9
2·6	5·46	58·5	1·98	4·5	4·4	40·2
5·2	$1{\cdot}09 \cdot 10^{11}$	$1{\cdot}2 \cdot 10^2$	2·31	5·25	4·4	46·8
$1{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	2·31	2·5	2·64	6·00	4·4	53·5
2·2	4·62	4·9	2·88	6·70	4·3	59·8
4·4	9·24	9·9	3·20	7·45	4·3	66·5
8·8	$1{\cdot}85 \cdot 10^{12}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^3$	3·44	8·05	4·3	72·0
$1{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$	3·78	4·1	3·61	8·60	4·2	76·8
3·6	7·56	8·1	3·82	9·10	4·2	81·0
7·2	$1{\cdot}51 \cdot 10^{13}$	$1{\cdot}6 \cdot 10^4$	3·90	9·30	4·2	83·0
$1{\cdot}4 \cdot 10^{-1}$	2·94	3·1	3·98	9·50	4·2	85·0
2·8	5·88	6·3	3·94	9·65	4·1	86·0
5·6	$1{\cdot}17 \cdot 10^{14}$	$1{\cdot}3 \cdot 10^5$	3·84	9·60	4·0	85·5
$1{\cdot}1 \cdot 10^{-0}$	2·31	2·5	3·72	9·50	3·9	85
2·2	4·62	5·0	3·58	9·55	3·8	85

Tabelle 20. $^{1}/_{37}$ Reproduktion. $1.78 \cdot 10^{-5}$ g *Ag* pro qcm.
$2.9 \cdot 10^{7}$ Bromsilberkörner pro qcm (*N*); $a = 0.003$; $\lambda = 4358$ Å.

Auffallende Lichtmenge		Mittlere Quantenzahl pro Korn	*Ag* g/cm^{-2} (entwickelt)	Gezählte entwickelte Körner pro qcm	Mittlere Kornmasse	% *N*
Lumensek.	$h\nu$					
$1.6 \cdot 10^{-5}$	$3.36 \cdot 10^{9}$	—	—	—	—	—
3.2	6.72	0.7	$2.0 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{4}$	$6 \cdot 10^{-13}$	0.10
6.4	$1.34 \cdot 10^{10}$	1.4	6.5	$1.0 \cdot 10^{5}$	6.5	0.35
$1.3 \cdot 10^{-4}$	2.73	2.8	$1.60 \cdot 10^{-7}$	2.5	6.4	0.86
2.6	5.46	5.6	1.90	3.8	5.0	1.31
5.2	$1.09 \cdot 10^{11}$	11.3	$1.85 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{6}$	6.2	10.3
$1.1 \cdot 10^{-3}$	2.31	23.9	3.40	5.8	5.9	20.4
2.2	4.62	47.7	6.80	$1.15 \cdot 10^{7}$	5.9	39.7
4.4	9.24	95.5	9.00	1.55	5.8	53.5
8.8	$1.85 \cdot 10^{12}$	$1.9 \cdot 10^{2}$	$1.18 \cdot 10^{-5}$	2.00	5.9	69.0
$1.8 \cdot 10^{-2}$	3.78	3.9	1.42	2.40	5.9	83.0
3.6	7.56	7.8	1.52	2.55	5.9	88.0
7.2	$1.51 \cdot 10^{13}$	$1.5 \cdot 10^{3}$	1.54	2.65	5.8	91.5
$1.4 \cdot 10^{-1}$	2.94	3.0	1.57	2.70	5.8	93.0
2.8	5.88	6.1	1.58	2.70	5.8	93.0
5.6	$1.17 \cdot 10^{14}$	$1.2 \cdot 10^{4}$	1.51	2.70	5.6	93.0
$1.1 \cdot 10^{0}$	2.31	2.4	1.43	2.70	5.3	93.0
2.2	4.62	4.8	1.28	2.65	4.8	91.5

In Spalte 2 ist jedesmal die Lichtmenge in Quanten ($h\nu$) angegeben, wobei für die Umrechnung von Lumen-Sekunden in Quanten $h\nu$ für Licht von 436 mμ zu beachten ist, dass eine Lumen-Sekunde $2.1 \cdot 10^{14}$ Quanten entspricht. In Spalte 3 ist die mittlere Quantenzahl, also der Quotient aus absorbierter Quantenzahl pro qcm durch Bromsilberkornzahl (*N*) aufgeführt. Die Bestimmung der aktiven Absorption ist durch Titration der direkt vom Licht ausgeschiedenen Silbermenge für Spezial zu $a = 0.012$ und für Reproduktion zu $a' = 0.003$ bestimmt worden[1]. Die mittlere Kornmasse in Spalte 6 ist der Quotient aus Bromsilbermenge pro qcm und *N*, der Anzahl Bromsilberkörner pro qcm.

Man erkennt aus den Versuchsdaten der beiden Tabellen unmittelbar, dass selbst bei den höchsten Belichtungen bei Spezial immer nur erst 85% und bei Reproduktion nur 91% des gesamten Bromsilbers der Schicht vom Entwickler reduziert wird. Die Werte der mittleren Kornmasse zeigen in den einzelnen Belichtungsstadien für Reproduktion einen schwachen, für Spezial einen starken Gang: Die mittlere Kornmasse nimmt nach den höheren Belichtungen zu etwas ab.

Man sieht weiter, dass bei der hochempfindlichen Spezialplatte Körner entwickelt werden bei Belichtungen, denen eine mittlere Quantenzahl, die kleiner als 1 ist, entspricht. Daraus folgt, dass unter

[1] Vgl. Eggert und Noddack, loc. cit.

Umständen ein Silberatom (also einem Quant entsprechend) ein Korn entwickelbar machen kann. Andererseits sind bei 1000 Silberatomen pro Korn noch nicht alle Körner entwickelbar, so dass also 1000 Silberatome ein Korn nicht entwickelbar machen müssen.

Nach Noddack[1]) lässt sich die Schwärzungskurve einer Emulsion, sofern man ihre Körner von gleicher Lichtempfindlichkeit annimmt, durch eine e-Potenz der Form

$$x = N(1 - e^{-kz})$$

wobei x die Anzahl entwickelter Körner, N die Gesamtzahl der Bromsilberkörner pro qcm, z die mittlere Quantenzahl und k eine Konstante bedeutet, gut darstellen. Für Reproduktion ergibt die Anwendung einer solchen Formel für einen grossen Teil der Kurve gute Übereinstimmung der berechneten mit der experimentellen Kurve. Es lässt sich jedoch nicht der Durchhang im unteren Teil der Kurve berechnen. Der Durchhang wird offenbar verursacht durch Körner grösserer Empfindlichkeit. Obige Annahme der gleichartigen Lichtempfindlichkeit aller Körner ist hier also nicht erfüllt und daher die einfache Betrachtungsweise nicht anwendbar.

Bei Spezial lässt schon die mikroskopische Betrachtung der Emulsion erkennen, dass die Emulsion aus sehr verschiedenartigen Körnern besteht. Infolgedessen führt hier die Anwendung der erwähnten Formel zu keinem Ergebnis.

Auch in der Abnahme der mittleren Kornmasse kommt die verschiedene Empfindlichkeit der Körner innerhalb eines Emulsionstypes zum Ausdruck (Tabelle 19 und 20, Spalte 5). Die grossen Körner werden zuerst entwickelt, weil sie die empfindlicheren sind und die kleineren später, so dass die mittlere Kornmasse nach höheren Belichtungen zu abnimmt.

Die verschiedene Empfindlichkeit der Bromsilberkörner gegen Licht fällt bei α-Strahlen fort. Daher zeigt die α-Strahlenkurve im unteren Teil keinen Durchhang, wie im ersten Teil der Arbeit gezeigt worden ist.

Ähnliche Verhältnisse wie bei den α-Strahlen dürften bei der physikalischen Entwicklung vorliegen, denn durch das Fixieren fallen die Einflüsse der Kornstruktur auf die Entwickelbarkeit der einzelnen Körner fort, so dass die Schwärzungskurve bei physikalischer Entwicklung wie oben gezeigt, ebenfalls geradlinig ansteigt.

---

[1]) Loc. cit.

Zusammenfassung.

Die Abhängigkeit der Entwicklungsgeschwindigkeit von der Konzentration der Entwicklerkomponenten wird untersucht. Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes hierbei wird nachgewiesen. Die verzögernde Wirkung von Bromkalium im Entwickler wird genauer untersucht und festgestellt, dass die Verzögerung gegen einen Grenzwert konvergiert. Erklärung dieses Grenzwertes wird durch Annahme von Adsorptionen an der Kornoberfläche gegeben. Untersucht werden weiter die Wirkungen von Chlor- und Jodionen im Entwickler.

Es wird bei organischen Verbindungen der Benzolreihe hingewiesen auf einen Zusammenhang zwischen Konstitution und Eigenschaft als Entwickler.

Der Einfluss der Entwicklungsdauer auf die Schwärzungskurve wird untersucht und gezeigt, dass die Schwärzungskurve bei richtiger Schleierkorrektion gegen eine Endform konvergiert. Es wird eine exakte Schleierkorrektion gegeben.

Die physikalische Entwicklung unter verschiedenen Bedingungen wird untersucht und mit der chemischen verglichen. Die Schwärzungskurve bei physikalischer Entwicklung wird bestimmt und diskutiert.

Die Deckkraft verschiedener Emulsionstypen wird bestimmt.

Es wird festgestellt, dass bei langer Belichtung und kurzer Entwicklung oder kurzer Belichtung und langer Entwicklung für gleiche Schwärzungen innerhalb eines Emulsionstyps die gleichen Silbermengen ausgeschieden werden.

Über den Zusammenhang zwischen Korngrösse und Empfindlichkeit werden einige Versuche angestellt.

Die relative Empfindlichkeit photographischer Platten gegen Licht- und α-Strahlen wird untersucht. Es zeigt sich, dass man die Wirkung der α-Strahlen in erster Annäherung proportional der Masse des Bromsilbers in der Schicht setzen kann.

Die Schwärzungskurve zweier Emulsionstypen wird durch Kornzählung und Titration bestimmt. Es ergibt sich, dass *ein* Quant pro Korn das Korn entwickelbar machen *kann*, dass andererseits viele tausend Silberatome ein Korn noch nicht unbedingt entwickelbar machen müssen. Selbst bei den höchsten Belichtungen wird nicht alles Bromsilber der Schicht reduziert. Die mittlere Kornmasse nimmt nach hohen Belichtungen hin ab.

Fasst man den Schleier als latentes Bild auf, so ergibt sich aus seiner Grösse eine gewisse Anzahl Silberatome pro Korn, die durch Reifung entstanden sind.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Nernst für das rege Interesse am Fortgang meiner Arbeiten und meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dr. Noddack, sowie Herrn Professor Eggert für viele Ratschläge und Anregungen zu danken.

Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation hat mir in grosszügigster Weise alle für die Untersuchungen erforderlichen Materialien zur Verfügung gestellt.

Die Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1921 bis Mai 1923 im physikalisch-chemischen Institut ausgeführt.

Anmerkung zu S. 89:

[2] Vgl. vor allem die Arbeiten von: W. Clark, Grain structure and light quanta in the theory of development, Br. Journ. of Phot. 4. 8. 1922; Silberstein and Mees, Photographic exposure and the structure of light, Br. Journ. of Phot. **69**, 243, 30. 6. 1922; L. Silberstein, A quantum theory of photographic Exposure, 1, 2, 3, Phil. Mag. 1922; Silberstein und Trivelli, Quantum theory and latent image, Phil. Mag. **6**, 44, Nr. 263; The Svedberg, Beziehungen zwischen Empfindlichkeit und Korngrösse, Phot. Journ. **62**, (4) 186 (1922); The Svedberg, Reduzierbarkeit der einzelnen Halogensilberkörner in einer Emulsion, Phot. Journ. **62**, (4), 183—186 (1922); F. C. Toy, On the theory of the characteristic curve of a photographic emulsion, Phil. Mag. **44** (1922); Wightman, Trivelli and Sheppard, The size frequency distribution of particles of silver halide in photographic emulsions and its relations to sensitometric characteristics, Journ. of phys. chem. **25**, 181, 561; **27**, 1, 144; Wightman, Grain size and sensitometric properties of emulsions, Br. Journ. of Phot. **68**, 3177.

Berlin, August 1924.

Die Berechnung von Molekulardurchmessern aus Oberflächenspannung und Verdampfungswärme.

Von

H. Sirk.

(Eingegangen am 8. 10. 24.)

Ostwald[1]) hat in folgender Weise eine Formel abgeleitet, die den Molekulardurchmesser durch Oberflächenspannung und Verdampfungswärme ausdrückt: „Die Oberflächenspannung misst die Arbeit, welche notwendig ist, um 1 qcm Oberfläche zu erzeugen, oder so viel Molekeln als zur Deckung dieser Fläche erforderlich sind, aus dem Innern in die Oberfläche zu versetzen. Anderseits misst die halbe Verdampfungswärme die Arbeit, welche zur Überführung sämtlicher Molekeln in die Oberfläche erforderlich wäre. Es wird somit der Quotient der Oberflächenspannung γ in die halbe latente Dampfwärme die Fläche Ω ergeben, welche alle Molekeln bedecken, wenn sie in der Oberfläche liegen, und das Produkt dieser Fläche mit dem Molekulardurchmesser ϱ muss das Volumen der Flüssigkeit geben.

In Formeln haben wir

$$\frac{\mathfrak{L}}{2\gamma} = \Omega, \qquad \Omega\varrho = v$$

und daher

$$\frac{\mathfrak{L}}{2\gamma} = \frac{v}{\varrho}, \qquad \varrho = \frac{2\gamma v}{\mathfrak{L}}.\text{“}$$

$\mathfrak{L}$ bedeutet hier die in mechanischem Masse gemessene Verdampfungswärme pro Gramm und v das spezifische Volumen der Flüssigkeit beim Siedepunkte.

---

[1]) Lehrb. d. allgem. Chemie, 2. Aufl., 1. Bd., S. 540.

Aufstellung einer Formel für den Molekulardurchmesser.

Es erscheint nun möglich, auf Grund der neuen Ansichten über die Natur der Oberflächenspannung und der neuen Anschauungen über den Aufbau der Molekeln aus elektrischen Massen eine neue Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Verdampfungswärme abzuleiten, die den Molekulardurchmesser zu berechnen gestattet. Dabei wird angenommen, dass die aus Elektronenbahnen und Kern aufgebaute Molekel für gewisse Vorgänge, wie z. B. Molekularzusammenstösse undurchdringlich ist, so dass man weiter mit der Vorstellung des Molekulardurchmessers im Sinne der kinetischen Gastheorie arbeiten kann. Bezüglich der Oberflächenspannung zeigen die Arbeiten von Madelung[1]) und Born und Courant[2]), dass bei Verschiebung einer Molekel aus dem Innern der Flüssigkeit in die Oberflächenschicht ihr Energie zugeführt werden muss, nicht nur zur Überwindung der molekularen Anziehungskräfte, sondern auch zu der bei isothermer Oberflächenvergrösserung notwendigen Veränderung ihrer kinetischen Energie, und dass infolgedessen die Oberflächenspannung zerfällt in einen statischen Anteil, der vom Bewegungszustand der Molekeln unabhängig ist, und in einen dynamischen Anteil, der von der Temperatur abhängt, negatives Vorzeichen hat und in der Grenze für den absoluten Nullpunkt verschwindet. Die Berechnung des statischen Anteils durch Betrachtung des Eigenschwingungsspektrums der gesamten Flüssigkeit auf Grund der Quantentheorie hat es Born und Courant ermöglicht, die molekulare Oberflächenspannung, das Produkt aus Oberflächenspannung γ mit der $^2/_3$ Potenz des Molekularvolumens V, in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zu berechnen. Sie finden für die molekulare Oberflächenspannung einen Ausdruck von der Form

$$\gamma V^{2/3} = C - KT.$$

Der von ihnen berechnete Wert der Konstanten K stimmt mit dem experimentell bei nicht assoziierenden Stoffen ermittelten Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenspannung, der Konstanten von Eötvös, überein. Da die Oberflächenspannung bei der kritischen Temperatur T_K verschwindet, so kann diese Gleichung auch geschrieben werden:

$$\gamma V^{2/3} = K(T_K - T).$$

Da beim absoluten Nullpunkt die Oberflächenspannung infolge des Verschwindens des dynamischen Anteils rein statischer Natur ist, so

---

[1]) Physik. Zeitschr. **14**, 729 (1913).
[2]) Physik. Zeitschr. **14**, 731 (1913).

ermöglicht uns diese Gleichung den Wert des statischen Anteils der Oberflächenspannung bei $T = 0$, χ_0, zu berechnen.

Es ist

$$\chi_0 = \frac{K T_K}{V_0^{2/3}} = \frac{2{\cdot}1\, T_K}{V_0^{2/3}}, \tag{1}$$

wo V_0 das Molekularvolumen beim absoluten Nullpunkt bedeutet und für die Eötvössche Konstante $K = 2{\cdot}1$ eingeführt wurde. Dieser Wert wurde im Mittel an einer Anzahl nicht assoziierender Stoffe bestimmt.

Debye[1]) hat χ, den statischen Anteil der Oberflächenspannung, und die innere potentielle Energie einer Flüssigkeitsmasse aus molekularen Grössen berechnet. Er nimmt an, dass die Molekeln sogenannte Quadrupole, im Ganzen neutrale, deformierbare Aggregate von positiven und negativen elektrischen Ladungen sind, die bei Abwesenheit eines fremden elektrischen Feldes kein Moment haben, weil der Schwerpunkt der positiven Ladungen mit dem der negativen zusammenfällt. In einem elektrischen Feld wird das Molekel verzerrt und erhält so ein der Feldstärke proportionales Moment. Der Proportionalitätsfaktor α, die Polarisierbarkeit, ist eine für die betreffende Molekel charakteristische Grösse, ebenso wie τ, das „mittlere elektrische Trägheitsmoment", das die Intensität des Feldstärkequadrates in der Umgebung eines solchen Quadrupols im Mittel über alle möglichen Orientierungen bestimmt. Molekeln, bei denen der Schwerpunkt der positiven nicht mit dem Schwerpunkt der negativen Ladungen zusammenfällt, die also auch bei Abwesenheit eines äusseren Feldes ein elektrisches Moment tragen, sogenannte Dipole, werden von Debye in der erwähnten Arbeit nicht betrachtet. Aus Dipolmolekeln bestehende Stoffe geben sich durch ihr dielektrisches Verhalten zu erkennen und zeigen gegenüber dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände und der Regel von Eötvös auf Molekularassoziation beruhende Anomalien. Von derartigen anormalen Stoffen wird im Folgenden abgesehen und vorausgesetzt, dass die betrachteten Stoffe dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände gehorchen. Innerhalb eines Molekülaggregates herrscht infolge der elektrischen Felder der Quadrupole ein mittleres Feldstärkequadrat, das durch den Molekulardurchmesser s, die kleinste Distanz auf die zwei Molekelmittelpunkte genähert werden können, die Anzahl der Molekeln pro Volumeinheit n und das mittlere elektrische Trägheitsmoment τ definiert ist. Dieses elektrische Feldstärkequadrat ist am Rande des Molekularaggregates am kleinsten und steigt mit zunehmen-

[1]) Physik. Zeitschr. **21**, 178 (1920). Debye bezeichnet den statischen Anteil der Oberflächenspannung mit σ, den Molekulardurchmesser mit d.

der Entfernung vom Rande asymptotisch auf den im Innern herrschenden Wert an, der praktisch schon in einer Tiefe von etwa dem dreifachen Molekulardurchmesser erreicht wird. Da das mittlere Feldstärkequadrat im Verein mit der Polarisierbarkeit α einer einzelnen Molekel die Arbeit definiert, die eine Molekel leistet, wenn sie sich aus einem feldfreien Raum ins Innere eines Molekularaggregates bewegt, so ist es möglich, die Arbeit zu berechnen, welche N Molekeln leisten, wenn sie, ursprünglich in unendlicher Entfernung voneinander befindlich, sich zu einem Aggregat im ursprünglich leeren Volumen v vereinigen. Diese Arbeit beträgt:

$$\frac{6\pi}{5}\,\frac{\alpha\tau^2}{s^5}\,\frac{N^2}{v}\,.$$

Diese Energie muss auch dem Molekularaggregate zugeführt werden, um seine Molekeln so weit voneinander zu entfernen, dass sie keine Kräfte aufeinander ausüben. Stellt man sich das Molekularaggregat als Flüssigkeit vor, so kann diese Energie durch die latente innere Verdampfungswärme ausgedrückt werden, wenn man annimmt, dass die potentielle Energie der Molekeln des Dampfes infolge seiner geringen Dichte vernachlässigt werden kann. Auf ein Mol bezogen, wird mit V, dem Molekularvolumen beim Siedepunkte, und der Loschmidtzahl L unter der erwähnten Vernachlässigung die molekulare innere Verdampfungswärme Λ in mechanischem Masse:

$$\Lambda = \frac{6\pi}{5}\,\frac{\alpha\tau^2}{s^5}\,\frac{L^2}{V}\,. \tag{2}$$

Führt man die Anzahl der Molekeln pro Volumeinheit n ein, so wird infolge von $L = nV$

$$\Lambda = \frac{6\pi}{5}\,\frac{\alpha\tau^2}{s^5}\,n^2 V. \tag{3}$$

Der Umstand, dass das mittlere Feldstärkequadrat innerhalb der Flüssigkeit bei Annäherung an die Oberfläche sich in berechenbarer Weise ändert, ermöglicht es Debye, die Arbeit zu berechnen, um ein Molekel aus dem Innern der Flüssigkeit bis auf einen bestimmten Abstand unterhalb der Oberfläche zu bringen. Daraus lässt sich die Arbeit berechnen, die notwendig ist, um die Molekeln, deren Mittelpunkte in einer unendlich dünnen zur Oberfläche parallelen Schichte vom Inhalt 1 liegen, aus dem Innern der Flüssigkeit an ihren Ort zu bringen und daraus durch Integration die Arbeit, um die Molekeln der „Oberflächenschicht“ vom Querschnitt 1 aus dem Innern der Flüssigkeit an ihren

Ort zu bringen. Das ist χ, der statische Anteil der Oberflächenspannung. Debye findet dafür

$$\chi = \frac{3\pi}{8} \frac{a\tau^2 n^2}{s^4}. \tag{4}$$

Die molekularen Grössen a, τ und n gehen also in χ in derselben Weise ein, wie in den Ausdruck für die Verdampfungswärme Λ, während diese beiden Grössen in bezug auf den Molekulardurchmesser s von verschiedenen Dimensionen sind. Dies ermöglicht die Berechnung von s unter Elimination der andern molekularen Grössen. Aus (3) und (4) folgt

$$s = 3{\cdot}2 \frac{\chi V}{\Lambda}. \tag{5}$$

Diese Formel unterscheidet sich von der von Ostwald gegebenen durch den Zahlenfaktor 3·2 statt 2, der durch ein näheres Eingehen auf die Struktur der Oberfläche bedingt ist, sowie durch die Verwendung des χ, des statischen Anteils der Oberflächenspannung statt γ, der Oberflächenspannung. Im Folgenden soll nun χ im Zusammenhang mit χ_0, seinem Werte beim absoluten Nullpunkt, und dann durch (1) mit der kritischen Temperatur gebracht werden.

Wie Formel (4) angibt, hängt χ von n, der Anzahl der Molekeln pro Volumeinheit, und dadurch von der Temperatur ab. Da

$$n \sim \frac{1}{V} \text{ ist, } \quad \text{ist } \chi \sim \frac{1}{V^2},$$

und dadurch hängt χ, der statische Anteil der Oberflächenspannung bei der Temperatur, die dem Molekularvolumen V entspricht, mit χ_0 zusammen. Es ist

$$\chi = \chi_0 \frac{V_0^2}{V^2}.$$

Mit (1) folgt

$$\chi = \frac{2{\cdot}1\, T_K}{V_0^{2/3}} \frac{V_0^2}{V^2} = 2{\cdot}1\, T_K \frac{V_0^{4/3}}{V^2}.$$

Dieser Wert ergibt in (5) eingesetzt:

$$s = 6{\cdot}72 \frac{T_K}{\Lambda} \frac{V_0}{V} V_0^{1/3}. \tag{6}$$

Dieser Ausdruck für s ist von der Temperatur, bei der Λ bestimmt wird, unabhängig. Denn nach (2) ist ΛV bei ein und derselben Substanz eine Konstante[1]).

[1]) Inwieweit dies experimentell bestätigt wird, siehe bei G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 561 (1892).

Vergleich dieser Formel für den Molekulardurchmesser mit einer aus dem Volumen beim absoluten Nullpunkt allein abgeleiteten.

Dieser Wert (6) des Molekulardurchmessers soll nun mit einem aus V_0 und der Loschmidtzahl allein ermittelten verglichen werden, nachdem vorher der Quotient $\frac{T_K}{\varDelta}$ durch V_K, das Molekularvolumen beim kritischen Punkt und V, das Molekularvolumen beim Siedepunkt unter Voraussetzung des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände in folgender Weise ausgedrückt wurde.

Versieht man hier und im folgenden die auf den gesättigten Dampf bezüglichen Grössen mit dem Index D, so wird die molekulare innere Verdampfungswärme in mechanischem Mass nach Clausius-Clapeyron

$$\varDelta = \left(T\frac{dp_D}{dT} - p_D\right)(V_D - V).$$

Führt man rechts die reduzierteu Zustandsgrössen ϑ, π_D, φ_D und φ in bekannter Weise ein und dividiert durch T_K, so folgt

$$\frac{\varDelta}{T_K} = \frac{p_K V_K}{T_K}\left(\vartheta\frac{d\pi_D}{d\vartheta} - \pi_D\right)(\varphi_D - \varphi),$$

wo p_K den kritischen Druck bezeichnet. Bei verschiedenen Stoffen ist nun $\frac{p_K V_K}{T_K}$ eine Konstante. Ebenso können die beiden Klammerausdrücke als Funktion von φ, dem reduzierten Zustandsvolumen, allein angesehen werden. Es ist also

$$\frac{\varDelta}{T_K} = F(\varphi) = F\left(\frac{V}{V_K}\right),$$

wobei F für verschiedene Stoffe dieselbe Form hat. Da ausserdem nach (2) bei ein und derselben Substanz $\varDelta V$ von V, dem Siedepunktsvolumen, unabhängig ist, so muss

$$\frac{\varDelta}{T_K} = k\frac{V_K}{V}, \tag{7}$$

wo k für verschiedene Stoffe denselben Wert hat.

Wird dieser Wert in (6) eingeführt, so folgt

$$s = \frac{6{\cdot}72}{k}\,\frac{V_0}{V_K}\,V_0^{1/3}.$$

Der hier vorkommende Quotient des Flüssigkeitsvolumens beim absoluten Nullpunkt durch das Volumen beim kritischen Punkt lässt sich durch Extrapolation aus Experimentaldaten mit Annäherung er-

mitteln. Es hat R. Lorenz[1]) an möglichst ausführlich und sorgfältig zusammengestelltem Beobachtungsmaterial, bei dem das Volumen beim absoluten Nullpunkt grösstenteils durch die Regel von Cailletet und Mathias extrapoliert wurde, gezeigt, dass bei Stoffen, die dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände gehorchen, bei sogenannten „idealen physikochemischen Stoffen" der Wert 3·75 für das Verhältnis $\frac{V_K}{V_0}$ der wahrscheinlichste ist. Mit diesem Wert folgt aus der obigen Gleichung

$$s = 1{\cdot}79 \frac{1}{k} V_0^{1/3}. \tag{8}$$

Andererseits kann man V_0 mit s in Zusammenhang bringen, wenn man annimmt, dass beim absoluten Nullpunkt die kugelförmig gedachten Molekeln in bestimmter Weise gepackt sind. Nimmt man die dichteste, die sogenannte tetraedrische Packung, an, so folgt aus elementarer Rechnung[2]), dass der von den Molekeln eingenommene Raum Φ in folgender Weise mit V_0 zusammenhängt:

$$V_0 = \frac{6}{\pi\sqrt{2}} \Phi.$$

Für ein Mol, also für $L = 6{\cdot}23 \cdot 10^{23}$ Molekeln ist:

$$\Phi = L \frac{\pi}{6} s^3,$$

also

$$V_0 = \frac{L}{\sqrt{2}} s^3. \tag{9}$$

Daraus folgt

$$s = \sqrt[3]{\frac{\sqrt{2}}{L} V_0} = 1{\cdot}31 \cdot 10^{-8} V_0^{1/3}. \tag{10}$$

Vergleicht man (10) mit (8), so folgt für k:

$$k = 1{\cdot}37 \cdot 10^8. \tag{11}$$

Es kann die Grösse k gemäss ihrer Definition durch (7) aus der auf ein Mol bezogenen van der Waalsschen Zustandsgleichung wie folgt berechnet werden. Unter Annahme, dass der Betrag der inneren Verdampfungswärme gleich ist dem Betrag der potenziellen Energie der Molekeln im Volumen V folgt:

$$A = \frac{a}{V}. \tag{12}$$

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **94**, 243 (1916).
[2]) R. Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **94**, 261 (1916).

Aus der van der Waalsschen Gleichung folgt in bekannter Weise unter Einführung des kritischen Volumens $V_K = 3b$

$$T_K = \frac{8a}{27Rb} = \frac{8a}{9RV_K},$$

woraus

$$a = \frac{9}{8} R V_K T_K,$$

was in (12) eingesetzt

$$\varLambda = \frac{9}{8} \frac{RV_K}{V} T_K$$

ergibt. Es ist also nach van der Waals

$$\frac{\varLambda}{T_K} = \frac{9}{8} R \frac{V_K}{V}.$$

Wegen (7) ist $k = \frac{9}{8} R = 0{\cdot}936 \cdot 10^8$, wenn die molare Gaskonstante in mechanischem Masse gemessen wird. Wie bei allen numerischen Anwendungen von van der Waals Gleichung zeigt auch dieser aus ihr ermittelte Wert von k mit dem aus dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände allein erhaltenen Wert (11) keine genaue zahlenmässige Übereinstimmung.

Zahlenwerte für den Molekulardurchmesser.

Es soll nun der Ausdruck (6) für den Molekulardurchmesser s dadurch umgestaltet werden, dass in V_0, in das Molekularvolumen beim absoluten Nullpunkt, ebenfalls der Molekulardurchmesser s eingeführt wird. Nimmt man an, dass die kugelförmig gedachten Molekeln den Raum möglichst dicht erfüllen, so ist V_0 mit s durch (9) verbunden. Dieser Ausdruck für V_0 in (6) eingesetzt ergibt

$$s = 6{\cdot}72 \frac{T_K}{\varLambda V} V_0^{1/3} = 6{\cdot}72 \frac{T_K}{\varLambda V} \left(\frac{L}{\sqrt{2}}\right)^{1/3} s^4,$$

was nach s gelöst

$$s = \sqrt[3]{\frac{1}{6{\cdot}72} \left(\frac{\sqrt{2}}{L}\right)^{1/3} \frac{\varLambda V}{T_K}}$$

ergibt. $\varLambda$ bedeutet bei Verwendung des C. G. S.-Systems die innere Verdampfungswärme pro Mol in Erg. Um die unmittelbaren Experimentaldaten zu verwenden, führen wir λ_i, die innere Verdampfungswärme in cal. pro gr ein. Es ist

$$\varLambda = M\lambda_i \cdot 4{\cdot}18 \cdot 10^7,$$

Name	M	T_K	D	T_s	λ	λ_e	λ_i	$s \cdot 10^8$	γ	$\varrho \cdot 10^8$	$s^* \cdot 10^8$	$\frac{s}{s^*}$	$\frac{\varrho}{s^*}$
Helium . . .	4·0	5	0·126	4	6	2	4	3	—	—	1·9	1·6	—
Wasserstoff .	2·0	33	0·071	20	114·5	19·2	95·3	3·1	2·1	1·5	2·3	1·3	0·65
Stickstoff . .	28·1	127	0·808	77	47·7	5·4	42·3	3·9	8·9	1·3	3·1	1·3	0·42
Kohlenoxyd .	28·0	132	0·793	83	50·5	5·9	44·6	3·9	10·6	1·4	3·2	1·2	0·44
Argon . . .	39·9	152	1·40	87	37·6	4·4	33·2	3·6	11·0	1·1	2·7	1·3	0·41
Sauerstoff . .	32·0	155	1·14	91	50·7	5·5	45·2	3·6	13·0	1·2	2·9	1·2	0·41
Kohlendioxyd .	44·0	304	0·911	273	57·5	8·5	49·0	4·0	—	—	3·2	1·3	—
Stickoxydul .	44·1	309	0·898	273	59·5	9·2	50·3	4·0	—	—	3·1	1·3	—
Methylchlorid .	48·5	416	0·954	273	96·9	10·7	86·2	4·5	—	—	3·4	1·3	—
Chlor. . . .	70·9	417	1·57	237	61·9	6·8	55·1	4·3	—	—	3·7	1·2	—
i-Pentan . .	72·1	461	0·639	273	88·9	7·5	81·4	6·4	—	—	4·5	1·4	—
Äthyläther . .	74·1	467	0·696	308	84·8	7·5	77·3	6·2	15·9	1·4	4·8	1·3	0·29
Aceton . . .	58·0	507	0·710	329	124·0	11·4	112·6	5·8	19·9	1·2	3·8	1·5	0·32
Methylacetat .	74·0	511	0·884	330	98·3	8·5	89·8	5·8	—	—	3·8	1·6	—
Äthylacetat .	88·1	523	0·829	349	88·0	7·6	80·4	6·4	17·2	1·2	4·2	1·5	0·29
Chloroform. .	119·4	536	1·41	334	59·3	5·3	54·0	5·7	21·8	1·4	4·8	1·5	0·29
Benzol . . .	78·0	561	0·814	353	93·9	8·9	85·0	5·9	20·7	1·4	4·1	1·4	0·34
											Mittel:	1·37	0·386

wo M das Molekulargewicht bedeutet. V, das Molekularvolumen beim Siedepunkte, kann durch D, die Dichte beim Siedepunkte, ausgedrückt werden durch

$$V = \frac{M}{D}.$$

Diese beiden Werte ergeben, in obige Gleichung eingesetzt, unter Verwendung der aus Strahlungsmessungen folgenden Loschmidtzahl $L = 62{\cdot}7 \cdot 10^{22}$

$$s \cdot 10^8 = \sqrt[3]{0{\cdot}184 \frac{M^2 \lambda_i}{T_K D}}, \tag{13}$$

wo s in cm ausgedrückt erscheint.

Nach dieser Formel werden die Werte von $s \cdot 10^8$ für 17 verschiedene Stoffe berechnet. Sie sind in der 9. Spalte der Tabelle angeführt, welche die Stoffe nach steigender kritischer Temperatur T_K geordnet enthält. Die übrigen in Formel (13) eingehenden Grössen sind ebenfalls in der Tabelle angegeben. Die Werte von λ_i sind berechnet aus den in der 6. Spalte angeführten Werten der Verdampfungswärme, die sich auf cal. pro gr Substanz beziehen. Für diese Grösse wurde bei Helium der in den Tabellen von Landolt-Börnstein angegebene Wert verwendet, für Kohlendioxyd, Stickoxydul und *i*-Pentan Werte, die nach Clapeyron-Clausius aus Messungen von Cailletet und Mathias[1]) bzw. Young[2]) für die Temperatur von 0° C. berechnet wurden. Bei allen anderen Stoffen wurden direkte Messungen verwendet. Der Wert für Methylchlorid wurde von Chappuis[3]) im Eiskalorimeter unter erhöhtem Druck bestimmt. Die Werte für alle übrigen Stoffe sind nach der elektrischen Methode unter normalem Druck gemessen. Sie sind für Wasserstoff, Kohlenoxyd und Argon von Eucken[4]), für Stickstoff und Sauerstoff von Alt[5]), für Chlor von Estreicher und Schnerr[6]), für Äthyläther und Methylacetat von Brown[7]), für Aceton, Äthylacetat und Chloroform von Tyrer[8]), für Benzol von Nagornow und Rotinjanz[9]) bestimmt worden. Die betreffende Siedetemperatur ist unter T_s in absoluter Zählung in der 5. Spalte angegeben. Vom

[1]) Journ. phys. (2) **5**, 562 (1886).
[2]) Dublin. Proc. (N.S.) **12**, 374 (1910).
[3]) Ann. Chim. Phys. (6) **15**, 510 (1888).
[4]) Verh. d. d. Physik. Ges. **18**, 17 (1916).
[5]) Ann. d. Physik (4) **19**, 739 (1906).
[6]) Krakauer Anzeiger, 345 (1910).
[7]) Journ. Chem. Soc. London **83**, 991 (1903).
[8]) Journ. Chem. Soc. London **99**, 641 (1911).
[9]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 700 (1911).

Werte der Verdampfungswärme λ wurde das kalorische Äquivalent der bei der Verdampfung infolge der Volumvergrösserung gegen den äusseren Druck geleisteten Arbeit, die äussere Verdampfungswärme λ_e, abgezogen. Dieses Korrektionsglied wurde aus der Dichte der siedenden Flüssigkeit und aus dem Sättigungsdrucke berechnet, wobei die erforderlichen Daten aus der V. Auflage von Landolt-Börnsteins Tabellen entnommen sind. Bei Kohlenoxyd, Argon und Aceton, wo die erforderlichen Daten fehlen, wurde die Korrektur mit Vernachlässigung des Flüssigkeitsvolumens berechnet unter der Annahme, dass sich der gesättigte Dampf wie ein ideales Gas verhält. Die 4. Spalte enthält D, die Dichte beim Siedepunkte T_s. Sie wurde entnommen bei Helium, Wasserstoff, Stickstoff und Methylchlorid den Messungen von Kammerlingh-Onnes[1]) und seinen Schülern, bei Kohlenoxyd, Argon und Sauerstoff den Messungen von Baly und Donnan[2]), bei Kohlendioxyd und Stickoxydul den Messungen von Cailletet und Mathias[3]), bei Chlor den Messungen von Johnson und McIntosh[4]), bei *i*-Pentan, Äthyläther, Methylacetat, Äthylacetat und Benzol den Messungen von Young[5]), bei Aceton und Chloroform den Messungen von F. M. Jaeger[6]).

Molekulardurchmesser nach Ostwalds Formel.

Führt man in die von Ostwald gegebene Formel (vgl. S. 114) für den Molekulardurchmesser ϱ

$$\varrho = \frac{2\gamma v}{\Omega},$$

statt des spezifischen Volums v die Dichte beim Siedepunkt D ein und drückt die Verdampfungswärme durch die in cal./gr gemessene innere Verdampfungswärme aus (vgl. S. 121), so folgt

$$\varrho \cdot 10^8 = 4{\cdot}79 \frac{\gamma}{\lambda_i D},$$

ϱ ist in cm ausgedrückt, wenn γ, die Oberflächenspannung beim Siedepunkte, wo λ_i bestimmt wurde, in Erg./qcm gemessen wird. Nach dieser Formel wurden die Molekulardurchmesser jener Stoffe berechnet, für welche Messungen der Oberflächenspannung vorlagen. Die so er-

---

[1]) Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. **119** (1911); Nr. 150b (1917); Nr. 145c (1914); Nr. 144d (1914).

[2]) Trans. Chem. Soc. London **81**, 912 (1902).

[3]) Journ. Phys. (2) **5**, 562 (1886).

[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1138 (1909).

[5]) Dublin. Proc. (N.S.) **12**, 374 (1910).

[6]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **101**, 84 u. 56 (1917).

haltenen Werte von ϱ sind in der 11., die dazu verwendeten Werte von γ in der 10. Spalte angegeben. Die Werte für Wasserstoff wurden von Kammerlingh-Onnes und Kujpers[1]), die Werte für Stickstoff, Kohlenoxyd, Argon und Sauerstoff wurden von Baly und Donnan[2]) nach der Steighöhenmethode bestimmt. Für die übrigen Stoffe wurden die nach der Methode des Maximaldrucks in Blasen ausgeführten Bestimmungen von F. M. Jaeger[3]) verwendet. Die Werte von ϱ sind alle kleiner als die von s, und zwar 2—3 mal bei verflüssigten Gasen ($T_s < 100$), 4—5 mal bei höher siedenden Stoffen ($T_s > 300$). Dies erklärt sich zum Teil durch Verwendung des Faktors 2 bei Ostwald, statt 3·2 in (5), das aus den modernen Anschauungen folgt, grösstenteils aber wegen Verwendung der Oberflächenspannung γ bei Ostwald, statt ihres statischen Anteiles χ. Dieser ist infolge des negativen Vorzeichens des dynamischen Anteils grösser als jene, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur ist. Daraus erklärt sich die grössere Abweichung der beiden Werte für den Molekulardurchmesser bei hohen Temperaturen.

Molekulardurchmesser aus der kinetischen Gastheorie.

Um ein Urteil darüber zu gewinnen, welcher von den beiden nach verschiedenen Methoden berechneten Werten des Molekulardurchmessers, s oder ϱ, mit grösserer Annäherung die tatsächlichen Verhältnisse wiedergibt, sollen sie nun mit Werten des Molekulardurchmessers verglichen werden, die auf Grund der kinetischen Gastheorie mit möglichster Einschränkung jeder Willkür berechnet wurden. Diese Werte sind in cm ausgedrückt in der 12. Spalte der Tabelle angegeben. Sie wurden einer kritischen Zusammenstellung von Kuenen[4]) entnommen. Zu ihrer Berechnung wurden die neuesten Messungen des Reibungskoeffizienten der betreffenden Substanz im Gaszustande verwendet. Dieser wurde mit den molekularen Grössen durch Formeln in Zusammenhang gebracht, die Enskog und Chapman unabhängig voneinander neu berechnet haben. Enskog[5]) berücksichtigt bei seinen Ansätzen die Anziehungskräfte zwischen den Molekeln, sowohl wenn durch sie ein

[1]) Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. 142 (1916).

[2]) Trans. Chem. Soc. London **81**, 918 (1902).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **101**, 56 ff. (1917).

[4]) Handb. d. allg. Chemie, Bd. **3**, S. 137.

[5]) Kinetische Theorie der Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen. Inauguraldissertation. Uppsala, Almqvist und Wiksell 1917. Siehe auch Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik, Bd. **16**, Nr. 16.

Molekularzusammenstoss erfolgt, als auch, wenn die Anziehungskräfte, ohne einen Zusammenstoss zu bewirken, Bewegungsgrösse übertragen. Er erhält den Reibungskoeffizienten durch eine Reihenentwicklung dargestellt, die in erster Annäherung mit dem Resultate übereinstimmt, das Chapman auf anderem Wege, ebenfalls als erste Annäherung erhalten hatte. Für die Loschmidtzahl, die in diese Formel eingeht, wurde von Kuenen der aus Strahlungsmessungen folgende Wert verwendet. Die so erhaltenen Werte von s^* bedeuten nicht den scheinbaren, temperaturabhängigen, sondern den im Sinne von Sutherland und Reinganum korrigierten Molekeldurchmesser. Wie man aus der Tabelle sieht, sind die Werte von s alle grösser als die Werte von s^* und zwar im Mittel um etwa 30%. Es beträgt der Mittelwert von $\frac{s}{s^*}$ über alle 17 Stoffe: **1·37** (Spalte 13). Die Ursache dieser Abweichung wird S. 127 zu erklären versucht.

Vergleicht man andererseits die Ostwaldschen Werte ϱ mit s^*, so sieht man, dass die Werte von ϱ viel kleiner sind als s^*, sie betragen im Durchschnitt nur etwa ein Drittel der Werte der kinetischen Gastheorie. Es ist $\frac{\varrho}{s^*}$ im Mittel über alle 10 Werte der Tabelle: **0·386** (Spalte 14). Dieser Vergleich scheint zu zeigen, dass die modernen Ansichten über den Aufbau der Materie und die Natur der Oberflächenspannung zu besseren Werten des Molekulardurchmessers führen als die von Ostwald verwendeten klassischen Ansichten.

Berechnung des Molekulardurchmessers durch Messungen an festen Stoffen.

Im Prinzip liegt die Möglichkeit vor, die Molekulardurchmesser, die aus Flüssigkeitsdaten gewonnen wurden, zu vergleichen mit Werten, die aus Beobachtungen an den betreffenden Stoffen im festen Zustande ermittelt wurden, für den Fall, dass es sich um eine einatomige Substanz handelt. Es ist nämlich möglich, an der kristallinen Substanz röntgenspektroskopisch die Gitterkonstante und daraus den Atomradius zu bestimmen. Dies ist für den Fall des Argons in einer eben erschienenen Arbeit von Simon und Cl. von Simson[1]) durchgeführt worden. Sie fanden auf dem angedeuteten Wege einen Atomradius von 1·92 Å, woraus ein Molekulardurchmesser von $3{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$ cm folgt, während Formel (13) $s = 3{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$ cm ergibt.

---

[1]) Zeitschr. f. Physik **25**, 160 (1924).

Ebenso ist es möglich, Atomdurchmesser aus Daten, die sich auf den festen Zustand beziehen, durch Anwendung der Lindemannschen Schmelzpunktsformel zu berechnen. Eucken[1]) hat dies unter anderen auch am Argon durchgeführt, und findet unter Annahme eines kubischen Gitters $3{\cdot}17 \cdot 10^{-8}$ cm als Atomdurchmesser. Nimmt man aber ein kubisch flächenzentriertes Gitter an, das jetzt durch die Messungen von Simon und v. Simson (loc. cit.) sichergestellt ist, so ergibt sich $3{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$ cm, übereinstimmend mit dem Resultat aus (13). Dieser Atomdurchmesser ist seiner Ableitung nach geradeso als „Stossdurchmesser“ zu betrachten, wie der nach Formel (13) berechnete. Denn bei ihrer Ableitung wurde durch (3) und (4) der Molekulardurchmesser eingeführt. Diese Formeln wurden von Debye[2]) aus Formeln für den quadratischen Mittelwert der elektrischen Feldstärke in einem Aggregat von Quadrupolen abgeleitet. In diese Formeln geht der Molekulardurchmesser ein als der kleinste Wert, bis auf den zwei Molekelmittelpunkte, welche Wärmebewegungen ausführen, sich einander nähern können. Die auf Grund der kinetischen Gastheorie berechneten Molekulardurchmesser s^* sind ebenfalls Stossdurchmesser, die sich aber auf eine höhere Temperatur beziehen. Bei Argon bezieht er sich auf eine Temperatur von 273° abs., bei welcher die Viskosität zu seiner Berechnung verwendet wurde, während sich der Durchmesser nach (13) bzw. nach Eucken auf die Temperatur von 87° bzw. 85° abs. bezieht. Es ist erklärlich, dass der Molekulardurchmesser nach der kinetischen Gastheorie kleiner ist als die sich auf tiefe Temperatur beziehenden, weil sich die Wirkungssphären „infolge der grösseren Molekulargeschwindigkeit stärker einbeulen als bei niedriger (Eucken, loc. cit.). Die Abweichungen zwischen den Molekulardurchmessern nach (13) und denen der kinetischen Gastheorie dürften sich zum Teil aus diesem Umstande erklären. Bezüglich des von Simon und v. Simson berechneten „Braggschen Atomdurchmessers“ ist zu beachten, dass er noch von den Kräften zwischen den Atomen der kristallinen Substanz abhängt, wie in der erwähnten Abhandlung gezeigt wird. Sein grösserer Wert gegenüber einem Stossdurchmesser bei der betreffenden Temperatur erscheint nach unseren Vorstellungen erklärlich.

---

[1]) Grundriss der physikalischen Chemie 1922, S. 344. Weitere Berechnungen auf Grund einer neuen Fassung von Lindemanns Formel geben Bennewitz und Simon [Zeitschr. f. Physik **16**, 183 (1923)] für einen Debyeschen festen Körper unter Berücksichtigung der Nullpunktsenergie.

[2]) Loc. cit. Formel (15) und I, II, III.

Ausgehend von einer Beziehung zwischen statischem Anteil der Oberflächenspannung, Verdampfungswärme und Molekulardurchmesser, wird eine Formel aufgestellt, die den Molekulardurchmesser aus Molekulargewicht, Verdampfungswärme, kritischer Temperatur und Dichte des betreffenden Stoffes als Flüssigkeit zu berechnen gestattet. Diese Werte des Molekulardurchmessers werden mit anderen Bestimmungen verglichen.

Institut f. theoret. Physik an der Universität Wien.

Das System Bleihydroxyd, Bleioxyd, Plumbit und Natronlauge.

Von

Erich Müller.

[Nach Versuchen von Erik Reissmann[1]) und Otto Ballin[2]).]

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 10. 24.)

Untersuchungen über die Löslichkeit von Kupferhydroxyd[3]) und Chromhydroxyd[4]) in starken Natronlaugen hatten zu Folgerungen über die Natur der alkalischen Hydroxydlösungen und über die Hydroxyde selbst geführt, die es lohnend erscheinen liessen, noch andere in Laugen lösliche amphotere Hydroxyde nach der gleichen Methode zu untersuchen. Von den in Arbeit genommenen Hydroxyden das Aluminiums, Berylliums, Zinks und Bleies sind die Ergebnisse mit dem letztgenannten Metall soweit gediehen, dass sie einer Mitteilung wert erscheinen. Die über diesen Gegenstand bereits vorliegende Literatur soll erst bei Besprechung der eigenen Resultate zum Vergleich herangezogen werden. Bei den in Laugen löslichen Metallhydroxyden handelt es sich in erster Linie um die Frage, ob es sich um eine kolloide Lösung oder um eine Komplexsalzlösung handelt. Ist letzteres der Fall, dann muss sich eine gesetzmässige Abhängigkeit des gelösten

[1]) Diss., Dresden 1922.

[2]) Diss., Würzburg 1923.

[3]) Erich Müller, Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 73 (1922); Zeitschr. f. angew. Chemie **33**, 303 (1920).

[4]) Erich Müller, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 363 (1924); Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 371 (1921).

Metalls von der Laugenkonzentration feststellen lassen. Erfolgt beispielsweise die Lösung des Metallhydroxydes nach der Gleichung

$$Me(OH)_2 + 2\,OH' = MeO_2'' + 2\,H_2O,$$

so gilt nach dem Massenwirkungsgesetz bei Gegenwart des Hydroxydes als Bodenkörper:

$$c_{Me} = Kc_{OH'}^2$$

wobei c_{Me} die Konzentration des gelösten Metalls bedeutet, die wegen der Kleinheit von $c_{Me(OH)_2}$ gleich $c_{MeO_2''}$ gesetzt werden kann.

Der einfachste Weg, um hierüber Aufschluss zu erhalten, erscheint der, das Metalhydroxyd mit Laugen verschiedener Konzentration bis zur Sättigung zu schütteln und die in Lösung gegangene Menge Metall zu bestimmen. Dieser bisher beschrittene Weg wurde auch beim Blei gewählt. Naturgemäss kann sich eine Beziehung von der Art der oben angeführten über ein grösseres Laugenkonzentrationsgebiet bei einer Versuchsreihe nur ergeben, wenn ein Hydroxyd ganz bestimmter Zusammensetzung und Löslichkeit als Bodenkörper gegenwärtig ist und bleibt.

Beim Kupfer[1]) und Chrom[2]) hatte sich gezeigt, dass ihre Hydroxyde beim Schütteln mit Lauge gewissen Änderungen unterliegen. Beim Blei war hierüber noch wenig bekannt. Da es nun für die Gültigkeit obiger Beziehung gleichgültig ist, welche spezielle Zusammensetzung das Hydroxyd besitzt, wenn nur bei den Versuchen zur Prüfung derselben ein einheitliches Ausgangsprodukt genommen wurde, so wurde lediglich Wert darauf gelegt, hinreichende Mengen eines Bleihydroxydes herzustellen, welches frei war von Alkali und basischen Salzen. Dies gelang auf folgendem Wege.

40 g reinstes Natriumhydroxyd wurden in 500 ccm H_2O und 175 g Bleiacetat in 1500 ccm H_2O gelöst. Letztgenannte Lösung wurde in die erste innerhalb einer Stunde tropfenweise fliessen gelassen, wobei vermittels eines durch Elektromotor betriebenen Rührers für kräftige Mischung gesorgt wurde. Nach beendigtem Eintragen wurde noch $^1/_4$ Stunde gerührt, der Niederschlag auf dem Büchnertrichter abgesaugt, mit Wasser bis zur Alkalifreiheit gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

---

[1]) Erich Müller, Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 73 (1922); Zeitschr. f. angew. Chemie **33**, 303 (1920).

[2]) Erich Müller, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 363 (1924); Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 371 (1921).

Der Rührer war bei dieser Operation durch ein gelochtes Uhrglas geführt, welches das Mischgefäss bedeckte, so dass die Kohlensäure der Luft möglichst ferngehalten wurde.

Das Präparat hatte folgende Zusammensetzung:

$$89{\cdot}47\,\%\ Pb,\ 3{\cdot}41\,\%\ H_2O,\ 0{\cdot}14\,\%\ CO_2,$$

der Glühverlust betrug 3·58 %. Ein später auf die gleiche Weise hergestelltes Produkt ergab folgende Analysenresultate:

89·79 % Pb, 3·30 % H_2O } direkt bestimmt
89·70 „ „ 3·45 „ „ }
89·76 „ „ 3·61 „ „ Glühverlust.

Für die folgenden Hydroxyde berechnen sich die darunter stehenden Gehalte an Blei und Wasser:

	$3PbO.H_2O$	$2PbO.H_2O$	$PbO.H_2O$	PbO
% H_2O . .	2·63	3·88	7·48	0·00
% Pb . . .	90·39	89·22	85·89	92·82
Mole H_2O auf 1 Mol PbO	0·33	0·50	1·00	0·00

Das erhaltene Präparat liegt zwischen $3PbO.H_2O$ und $2PbO.H_2O$. Die Löslichkeitsbestimmungen, welche mit ihm angestellt wurden, finden sich in der Tabelle 1 zusammengestellt. Das Schütteln geschah über Kopf, indem die aus Resistenzglas bestehenden Versuchsflaschen an den Speichen eines sich drehenden Rades befestigt wurden. Nach bestimmten Zeiten wurde von dem Inhalt der Flaschen ein Teil durch einen Brunktiegel filtriert und in 10 ccm des Filtrates das Blei als Sulfat nach Neutralisation mit Salpetersäure nach der Vorschrift von Treadwell[1]) bestimmt.

Aus der Tabelle 1 ersieht man folgendes. Bis zur 8·3 norm. $NaOH$ bleibt der Bodenkörper weiss. Bei höher konzentrierten Lösungen verfärbt er sich nach oliv und rot. Solange der Bodenkörper weiss bleibt, ist der zeitliche Gang der Löslichkeit der, dass sie zu einem Maximum ansteigt, um danach zu einem über sehr lange Zeit nahezu konstanten Wert abzusinken. In den Fällen aber, wo eine Verfärbung eintritt, sinkt die Löslichkeit von ihrem höchsten Anfangswert jäh zu niedrigen Werten ab, die konstant werden, wenn der Bodenkörper einheitlich oliv oder rot gefärbt ist.

[1]) Quantitative Analyse, 6. Aufl., S. 144.

Tabelle 1. Löslichkeit von Bleihydroxyd. Je 2 Flaschen angesetzt mit je 200 ccm Lauge + 15 g Hydroxyd.

Normalität der Lauge	Schüttel-dauer	Mole *Pb* im Liter	Boden-körper
2·13	1/4 Std.	0·102	weiss
	1 1/2 „	0·111	„
	4 „	0·119	„
	8 „	0·125	„
	1 Tag	0·107	„
	2 „	0·111	„
	3 „	0·110	„
	5 „	0·112	„
	14 „	0·108	„
	41 „	0·110	„
	65 „	0·098	„
	82 „	0·109	„
4·16	1/4 Std.	0·166	weiss
	1 1/2 „	0·169	„
	4 „	0·179	„
	8 „	0·179	„
	1 Tag	0·180	„
	2 „	0·158	„
	4 „	0·151	„
	5 „	0·160	„
	7 „	0·155	„
	9 „	0·157	„
	19 „	0·157	„
	47 „	0·170	„
	88 „	0·155	„
6·24	1/4 Std.	0·157	weiss
	1 1/2 „	0·168	„
	4 „	0·188	„
	8 „	0·195	„

Normalität der Lauge	Schüttel-dauer	Mole *Pb* im Liter	Boden-körper
6·24	1 Tag	0·166	weiss
	4 „	0·161	„
	10 „	0·169	„
	13 „	0·163	„
	17 „	0·163	„
	39 „	0·161	„
	64 „	0·161	„
8·30	1/4 Std.	0·152	weiss
	4 „	0·188	„
	8 „	0·181	„
	1 Tag	0·172	„
	4 „	0·178	„
	10 „	0·173	„
	14 „	0·171	„
	35 „	0·170	„
	60 „	0·177	„
10·68	1/4 Std.	0·179	weiss
	2 „	0·120	oliv + weiss
	4 „	0·126	oliv
	8 „	0·124	„
	1 Tag	0·122	„
	2 „	0·124	„
	3 „	0·114	„
	5 „	0·110	„
	7 „	0·112	„
	13 „	0·122	„
	35 „	0·116	oliv + rot
	58 „	0·110	rot
	76 „	0·105	„

Normalität der Lauge	Schüttel-dauer	Mole *Pb* im Liter	Boden-körper
12·60	1/4 Std.	0·176	weiss + oliv
	1/2 „	0·129	oliv
	4 „	0·125	„
	8 „	0·129	„
	1 Tag	0·116	„
	2 „	0·116	„
	5 „	0·111	„
	7 „	0·106	„
	11 „	0·114	„
	34 „	0·111	„
	57 „	0·116	oliv + rot
	75 „	0·104	rot
14·23	1/4 Std.	0·163	weiss
	1 „	0·113	oliv + rot
	4 „	0·118	„
	8 „	0·121	„
	1 Tag	0·106	„
	2 „	0·118	„
	4 „	0·112	„
	8 „	0·109	„
	13 „	0·092	karmin
	21 „	0·087	„
	30 „	0·082	„
	36 „	0·097	„
16·54	1/4 Std.	0·147	weiss + rot
	1 1/2 „	0·111	rot + (oliv)
	4 „	0·121	„
	8 „	0·111	„
	1 Tag	0·106	rot

Normalität der Lauge	Schüttel-dauer	Mole *Pb* im Liter	Boden-körper
16·54	2 Tag	0·109	rot
	3 „	0·104	„
	5 „	0·102	„
	7 „	0·099	„
	10 „	0·096	„
	20 „	0·089	„
	35 „	0·106	„
18·02	1/4 Std.	0·147	weiss + rot
	1 „	0·122	rot + (oliv)
	4 „	0·114	„
	8 „	0·112	„
	1 Tag	0·110	rot
	2 „	0·112	„
	4 „	0·108	„
	7 „	0·107	„
	11 „	0·103	„
	20 „	0·102	„
	29 „	0·102	„
	34 „	0·102	„

Mittel vom 1. Tag ab für Hydroxyd.

NaOH	*Pb* im Liter	Max.
2·13	0·108	0·125
4·16	0·160	0·180
6·24	0·163	0·195
8·30	0·173	0·188

Es sieht hiernach so aus, als ob auch in dem Falle, dass der Bodenkörper weiss bleibt, eine Änderung eintritt. Das Ausgangshydroxyd sucht die seiner Löslichkeit entsprechende Konzentration an *Pb* zu erzeugen. Mittlerweile setzt eine Veränderung mit ihm ein, die seine Löslichkeit erniedrigt, wodurch jenes Maximum der Löslichkeit zustande kommt. Wir haben hier ganz ähnliche Verhältnisse wie beim Chromhydroxyd[1]), wo diese Erscheinung als Alterung bezeichnet wird. In dem Falle, wo eine Verfärbung des Bodenkörpers auftritt, erfolgt seine damit zusammenhängende Veränderung so schnell, dass das Ausgangshydroxyd keine Zeit hat, bis zu seiner Sättigungskonzen-

Tabelle 2.
Änderung des Wassergehaltes der Bodenkörper beim Schütteln mit Lauge.
Ausgangshydrat 1 Mol $PbO \cdot 0{\cdot}46$ Mole H_2O.

Normalität der Lauge	Schütteldauer	Mole H_2O auf 1 Mol PbO	Bodenkörper
2·13	4 Std.	0·466	weiss
	5 Tage	0·463	„
	82 „	0·395	„
4·16	4 Std.	0·460	„
	4 Tage	0·457	weiss
	81 „	0·402	„
6·24	4 Std.	0·463	weiss
	4 Tage	0·459	„
	86 „	0·400	„
8·30	4 Std.	0·485?	weiss
	4 Tage	0·458	„
	77 „	0·411	„
10·68	1 Std.	0·155	oliv + weiss
	4 „	0·056	oliv
	4 Tage	0·004	„
12·60	4 Std.	0·056	oliv
	4 Tage	0·004	„
14·23	4 Tage	0·005	oliv + rot
16·54	4 Tage	0·004	rot
18·02	4 Tage	0·008	rot

[1]) Erich Müller, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 363 (1924); Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 371 (1921); R. Fricke und Windhausen, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **132**, 273 (1923); R. Fricke und F. Wever, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **136**, 321 (1924).

tration anzusteigen. Deshalb bleiben auch die hier aufgefundenen Anfangswerte der Löslichkeit hinter den Maximalwerten der weniger konzentrierten Laugen zurück. Mit anderen Worten: Wenn die mit der Verfärbung Hand in Hand gehende Änderung nicht stattfände, würde mit steigender Laugenkonzentration auch eine steigende Löslichkeit beobachtet werden.

Um die Natur der Änderung der Bodenkörper zu erfahren, wurde von Zeit zu Zeit eine Probe derselben entnommen und der Wassergehalt bestimmt. Da es sich nur um die Feststellung einer Änderung desselben handelt, wurde nur der Glühverlust ermittelt. Die Resultate finden sich in der Tabelle 2.

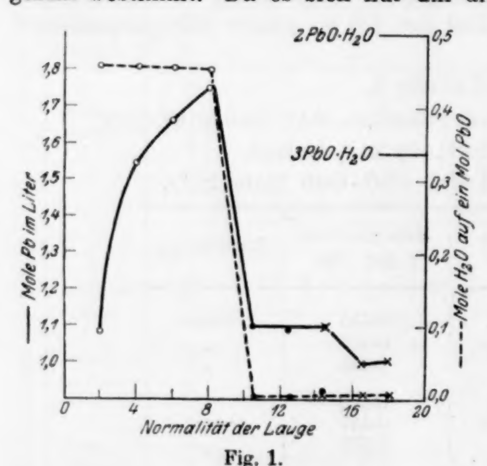


Fig. 1.

Deutlich geht aus dem Zahlenmaterial hervor, dass mit der Verfärbung ein starker Wasserverlust verbunden ist und dass in den Fällen, wo der Bodenkörper einheitlich oliv oder rot ist, der Wassergehalt praktisch Null ist.

Wie zu erwarten stand, bestehen die beiden gefärbten Körper aus *PbO*. Aber auch die weissen Bodenkörper scheinen einer Entwässerung zu unterliegen, die erst nach Überschreiten des Maximums einsetzt und sehr langsam verläuft. Demnach scheint es sich zunächst um eine Alterung des Hydroxydes ohne Wasserverlust zu handeln, die schnell vor sich geht, analog wie beim Chromhydroxyd, die ich[1]) auf eine Polymerisation zurückführte und anschliessend um eine mit Entwässerung verbundene sehr langsam verlaufende Alterung.

In Fig. 1 kommt der Zusammenhang zwischen dem jähen Abfall der Löslichkeit und dem des Wassergehaltes der Bodenkörper zum Ausdruck. Es sind willkürlich die Werte nach 8 Tagen eingesetzt. Als Abszisse dient die Normalität der Lauge, als Ordinaten für die gestrichelte Kurve die Mole H_2O auf 1 Mol PbO (rechts verzeichnet), für die ausgezogene Kurve die Mole Pb im Liter der Lösung (links

[1]) Erich Müller, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 363 (1924); Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 371 (1921).

verzeichnet)[1]. Die Farbe des Bodenkörpers ist in folgender Weise kenntlich gemacht: ein Kreis bedeutet weiss, ein Punkt oliv, ein Kreuz rot.

Es hat hiernach den Anschein, als ob es eine Grenzkonzentration der Lauge gibt, unterhalb deren die Anhydrisierung des Hydroxydes zu Oxyd nicht mehr erfolgt. Um diese Grenze etwas genauer festzustellen, wurde noch ein Versuch mit 9·34 norm *NaOH* angestellt. Hier führte erst ein eintägiges Schütteln zur Bildung des oliven Oxydes, so dass man die Grenze auf etwa 9 norm. *NaOH* setzen könnte. Man könnte nun denken, dass diese Lauge denselben Dampfdruck aufweist, wie das Hydroxyd, höher konzentrierte einen geringeren, und dass infolgedessen nur mit letzterem eine Entwässerung zu Oxyd bewirkt werden könne. Indessen ergaben später mitzuteilende Versuche, dass selbst in 3·5 norm. *NaOH* die Löslichkeit der Oxyde geringer ist, als die des Hydroxydes, weshalb auch in Laugen, die wesentlich weniger konzentriert sind, als 9 norm. die Bildung der Oxyde möglich ist. Es ist deshalb zweifellos, dass, wie auch aus dem zuletzt angeführten Versuch hervorgeht, wo die Oxydbildung erst nach einem Tage erfolgte, es sich um Zeitphänomene handelt und die beobachtete Grenze eine zufällige ist. Man wird zu erwarten haben, dass auch in noch verdünnteren Laugen Oxyd entsteht, wenn genügend lange gewartet wird. Vielleicht ist die in den verdünnten Laugen an dem weissen Hydroxyd beobachtete Abnahme des Wassergehaltes ein Anzeichen hierfür. Die grosse Langsamkeit, mit welcher diese erfolgt, lässt erkennen, dass die vollständige Entwässerung sehr lange Zeit in Anspruch nimmt. Freilich muss dieser Entwässerungsvorgang in dem engen Konzentrationsgebiet von 8·3 bis 9 norm. *NaOH* eine sprunghafte Beschleunigung erfahren.

Wenn es sich um ein Geschwindigkeitsphänomen handelt, dann ist zu erwarten, dass sich die beobachtete Grenze in der Laugenkonzentration mit der Temperatur verschiebt. Das trifft in der Tat zu. Je höher die Temperatur der Lauge ist, bei um so geringerer Konzentration derselben kann die Umwandlung beobachtet werden.

Aus der Tabelle 1 geht hervor, dass aus dem weissen Hydroxyd zunächst ein olives, dann ein rotes Oxyd entsteht. Es handelt sich also um zwei Modifikationen, von denen die rote die stabile ist.

Auch diese Umwandlung wird mit steigender Laugenkonzentration begünstigt, und man sieht, dass es sich auch hier um Geschwindigkeits- bzw. Zeitphänomen handelt. Dass wir in sämtlichen Laugen, in

[1] In Fig. 1 ist versehentlich für Mole *Pb* im Liter der zehnfache Wert eingeschrieben.

denen überhaupt Oxyd entsteht, auch die Umwandlung oliv-rot beobachteten, liegt an der erheblichen Zeit, über welche die Versuche ausgedehnt wurden. Hätte man die Versuche nur etwa 20 Tage fortgesetzt, so würde sich ebenso eine Laugengrenze für diese Umwandlung ergeben haben, wie für die Umwandlung Hydroxyd-Oxyd. Von derartigen Grenzen lässt sich daher nur reden für eine bestimmte Schütteldauer. Der Einfluss der Temperatur auf den Übergang oliv→rot ist der, dass er die so definierte Laugengrenze nach niedrigeren Konzentrationen verschiebt.

Die Resultate, welche die Versuche über den Einfluss der Temperatur auf die in Rede stehenden Umwandlungen zeitigten, sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Hier findet sich die Farbe (weiss, oliv, rot), welche der Bodenkörper unter der oben verzeichneten Natronlauge bei den links angegebenen Temperaturen aufwies. Dabei beziehen sich die Angaben bei Zimmertemperatur und bei 60° auf eine Schütteldauer von 24 Stunden, bei Siedetemperatur nuf eine solche von einer Stunde.

Wie bedeutend der Einfluss der Temperatur ist, geht allein aus dem Beispiel hervor, dass in 8·3 norm. *NaOH* bei 80 tägigem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur kein Oxyd entstand, während beim Sieden solches schon in 2·13 norm. *NaOH* nach einer Stunde auftrat.

Tabelle 3.

Normalität der Lauge	Zimmer-temperatur	60°	Siede-temperatur
1·0		weiss	weiss
2·0		weiss	
2·13	weiss		oliv
3·5		oliv	
4·16	weiss		
4·3		oliv	oliv
5·0		oliv	
6·24	weiss		oliv
8·3	weiss		
8·6		oliv	oliv
9·34	oliv		
10·4			oliv
10·68	oliv		
11·8		oliv	oliv + rot
12·6	oliv		
13·0		oliv + rot	rot
13·6		rot	
14·23	oliv + rot	rot	rot
16·54	rot		
18·02	rot		

Die hier obwaltenden Verhältnisse lassen sich einigermassen durch ein Diagramm von der Form der Fig. 2 darstellen, wo die Konzentration der Lauge als Abszisse, die Temperatur als Ordinate dient. Die Linien *AB* und *CD* würden die Gebiete des Hydroxydes, des oliven und roten Oxydes abgrenzen, in die man gelangt, wenn man das Hydroxyd etwa 1 Tag mit der betreffenden Lauge schüttelt. Diese Grenzen verschieben sich mit der Schütteldauer nach links und zwar *CD* erheblich schneller als *AB*, so dass das mittlere Gebiet für das olive Oxyd nach gewisser Zeit völlig verschwindet, wenn das weisse noch vorhanden ist. Mit sinkender Temperatur rücken sie dagegen nach rechts, *CD* wieder schneller als *AB*, so dass sich dabei das Gebiet des oliven Oxydes sehr erweitert.

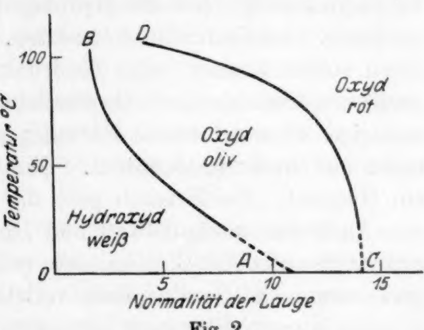


Fig. 2.

G e u t h e r[1]) erhielt durch Kochen von Bleihydroxyd in etwa 5 norm. $NaOH$ ein gelbes, durch mehrstündiges Kochen in 10 norm. $NaOH$ ein rotes Oxyd. Bei einer Wiederholung der Darstellung der beiden Präparate nach seinen Angaben konnte festgestellt werden, dass das Geuthersche gelbe und rote Oxyd mit dem hier erwähnten oliven und roten identisch war. G e u t h e r nimmt als Ursache für die Entstehung der verschiedenen Modifikationen die verschiedenen Siedetemperaturen der beiden Laugen an. R u e r[2]) dagegen sagt, dass nicht die Temperatur, sondern die Konzentration der Lauge dafür verantwortlich sei und gibt an: „Schon gebildetes gelbes wandelt sich nicht so leicht in rotes um; es erleidet mit konzentrierter Lauge ($2NaOH$, $3H_2O$) bei 12stündigem Stehen keine Umwandlung" und: „gelbes und rotes Oxyd in 10 %iger $NaOH$ im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt zeigen keine Umwandlung". Tatsächlich haben aber sowohl die Temperatur- wie die Konzentrationserhöhung der Lauge die gleiche Wirkung einer Reaktionsbeschleunigung. Die Zeit spielt hier eine massgebliche Rolle. Erhitzt man das nach G e u t h e r hergestellte gelbe Oxyd in der 5 norm. $NaOH$, in der es entstand, in einem Kolben mit Rückflusskühler weiter 24 Stunden, so geht es auch in dieser Lauge völlig in das rote über.

[1]) Lieb. Ann. **219**, 56 (1883).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 265 (1906).

Wenn bisher von olivem und rotem Oxyd gesprochen wurde, so muss ergänzend hinzugefügt werden, dass die beiden Formen je nach ihrer Entstehungsweise allerhand Variationen erfahren können. Wenn die Laugen mit überschüssigem Bleihydroxyd bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt werden, so sind die Erscheinungen die folgenden.

In Laugen der Konzentration 9·34 norm. bis 12·60 norm. beobachtet man ein schnelles Inlösunggehen des weissen Hydroxydes, und es fällt das Oxyd in oliven glänzenden Schüppchen aus. Unter dem Mikroskop zeigen sich schön ausgebildete Kristallblätter, die dem rhombischen System anzugehören scheinen. Ab und zu finden sich zu Beginn einige gröbere Hydroxydteilchen, die, ohne ihre Form zu verlieren, oberflächlich oliv werden. Nach längerer Schütteldauer zerfallen solche Körner beim Zerdrücken in einen ganz feinen Kristallstaub von kleinen oliven Oxydteilchen. Nach weiterem Schütteln kann zunächst eine schwache Färbung ins Rötliche bemerkt werden, die mehr und mehr fortschreitet. Der Bodenkörper erweist sich jetzt als ein Gemisch. Schliesslich geht die olive Farbe völlig in Rot über.

Auch das nach Ruer[1]) und Böttger[2]) durch Erhitzen von Bleihydroxyd auf 600° C. erhaltene gelbe Oxyd geht beim Schütteln mit 18·2 norm. *NaOH* allmählich vollständig in das rote über.

Bei diesem Übergang oliv—rot spielen Keimwirkungen eine deutliche Rolle, wie sich durch einen Versuch zeigen liess. Eine 12·9 norm. *NaOH* wurde mit Bleihydroxyd geschüttelt. Nach einem Tage hatte sich die Umwandlung in das olive Oxyd restlos vollzogen.

Nun wurde eine kleine Menge roten Oxydes, das bei einem anderen Versuch aus oliven, unter *NaOH* entstanden war, hinzugefügt und weiter geschüttelt. Schon nach 7 Tagen war alles olive in rotes Oxyd übergegangen, während ohne den Keim 40 Tage nötig waren, um die erste Umwandlung in Rot zu bemerken.

In der 14·23 norm. *NaOH* tritt schon nach $^1/_4$ Stunde eine Verfärbung nach oliv und rot ein. Merkwürdigerweise dauert es hier 14 Tage, bis nur rotes Oxyd vorliegt, obwohl doch, der Färbung nach zu urteilen, schon nach $^1/_4$ Stunde rote Keime vorhanden waren. Die Kristalle haben hier eine besonders schöne, tiefpurpurrote Farbe. Unter dem Mikroskop stellen sie sich als prächtig ausgebildete (wahrscheinlich tetragonale) Prismen mit Pyramiden dar.

Die 16·54 norm. und 18·02 norm. *NaOH* scheiden direkt rotes Oxyd aus, das aber keine purpurrote, sondern eine mehr zinnoberrote

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 265 (1906).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 580 (1903).

Färbung besitzt. Unter dem Mikroskop sind zwar einzelne ähnlich schön ausgebildete Kristalle, wie bei den purpurroten zu finden, doch besteht die Hauptmasse aus nur kleineren Kristallen, die sich zusammengeballt haben. Einige gröbere Teilchen des Hydroxyds erhalten sich längere Zeit bei oliver Färbung, gehen aber allmählich in Lösung, so dass der Bodenkörper rein rot wird.

Wie später noch gezeigt werden wird, steigt die Löslichkeit der Bleioxyde ganz ausserordentlich mit der Temperatur.

Wenn man daher eine Lauge bei hoher Temperatur mit dem Oxyd sättigt und dann filtriert, so scheidet sich das Oxyd beim Erkalten wieder aus, je nachdem als grünes, rotes oder als ein Gemisch beider, indessen oft in einer von der bisher beschriebenen verschiedenen Farbe.

Wird 4·30 norm. *NaOH* bei Siedetemperatur mit weissem Hydroxyd gesättigt, so fallen nach dem Filtrieren kleine olive Schüppchen aus, die denen aus 9·34 norm. und 12·68 norm. Lauge beim Schütteln in der Kälte gleichen.

Ist weniger, als zur Sättigung bei Siedetemperatur nötig, vom Hydroxyd genommen worden, so erfolgt die Abscheidung erst nach völligem Erkalten, aber in mehr schwärzlicher Farbe. Wird nur wenig mehr als zur Sättigung bei gewöhnlicher Temperatur vom Hydroxyd genommen, so haben die Kristalle eine graue Farbe. Man erhält diese Färbung am ausgeprägtesten auf folgende Weise: 4·30 norm. *NaOH* wird mit Hydroxyd im Überschuss zum Sieden erhitzt. Nach Absetzen des Ungelösten wird die klare Lösung von diesem abgegossen und nun erkalten gelassen. Dabei scheidet sich olives Oxyd in grossen Mengen aus. Giesst man die völlig erkaltete, klare, überstehende Lösung ab und gibt etwa $^1/_5$ der ausgeschiedenen Kristalle hinzu, so kann man diese durch Erwärmen wieder in Lösung bringen. Lässt man nun wieder erkalten, so scheidet sich nach mehreren Stunden das Oxyd in schön ausgebildeten Kristallen ab, die die erwähnte graue Färbung besitzen. Die Kristalle zeigen unter dem Mikroskop die gleiche Gestalt, wie die oliven, haben im durchfallenden Lichte dieselbe Färbung, sind nur viel grösser und kompakter ausgebildet.

Das Pulver der grauen Kristalle gleicht dem der oliven. Bei längerem Reiben im Mörser wird es mehr und mehr rot und nimmt eine dem roten Oxyd ähnliche Färbung an.

Diese Beobachtung und die Tatsache, dass zwischen den gelboliven und den grauen Kristallen alle Farbübergänge: gelboliv, oliv, dunkeloliv, grauoliv und grau hergestellt werden können, weisen darauf

hin, dass es sich bei den verschiedenen Färbungen nicht etwa um ebensoviel verschiedene Modifikationen, sondern nur um verschiedene Ausbildung der Kristalle handelt [Bildungsformen nach Kohlschütter[1])].

Weisses Hydroxyd, olives oder rotes Oxyd, heiss zur Sättigung in 18 norm. *NaOH* gelöst, lassen beim Erkalten ein Gemisch von olivem und rotem Bleioxyd fallen, letzteres in prachtvollen karminroten Kristallen. Nach 14 Tagen ist auch das olive in dieselbe Form übergegangen. Dass hier die Umwandlung oliv—rot gegen Tabelle 1 so langsam erfolgt, beruht darauf, dass dort geschüttelt wurde. Denn anscheinend muss das leichter lösliche olive erst sich lösen, um aus der Lösung als schwer lösliches rotes Oxyd auszufallen, wobei dann einmal gebildetes rotes Oxyd als Keim in der zähen Lauge nur beim Schütteln eine in Betracht kommende Wirkung ausüben kann. In der Tat kann man denn auch beim langsamen Abkühlen unter Schütteln keine Ausscheidung von olivem, sondern nur von rotem Oxyd beobachten.

Was die verschieden gefärbten roten Oxyde anlangt, so handelt es sich offenbar auch hier um nur eine Modifikation. Unter dem Mikroskop zeigt es sich, dass die tief purpurroten Präparate aus schön ausgebildeten Kristallen bestehen. Je kleiner diese sind, um so mehr führt die Farbe über Karmin, Zinnober zum Orange, einer Farbe, die sämtliche Bleioxydsorten, auch die durch Erhitzen über 600° erhaltene, beim Pulverisieren annahmen. Der Strich der schwefelgelben wie der oliven Formen auf einer rauhen Porzellanplatte ist rein orangerot, das Pulver selbst nimmt je nach der Dauer des Zerreibens eine graue, grau- oder braunrote bis orangerote Farbe an, womit eine Umwandlung gelb-rot, wie die beiden Modifikationen bezeichnet seien, Hand in Hand geht.

Wie beim Pulvern die gelben in die roten, so gehen beim Erhitzen über 600° C. umgekehrt alle roten Formen in gelb über. Die schon von Ruer[2]) gemachte Beobachtung, dass das durch Erhitzen gelb gewordene Oxyd nach dem Erkalten auch beim Belichten an der Sonne stumpfer wird und sich allmählich in die rote Modifikation umlagert, konnte bestätigt und weiter festgestellt werden, dass auch im ultravioletten Lichte (Quecksilber-Quarzbogenlampe) schon während 20 Stunden sich die gleiche Umwandlung durch eine deutlich sichtbare Farbveränderung kenntlich macht.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **56**, 275 (1923).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 265 (1906).

Fest steht bisher nach Ruer[1]) und Jäger und Germs[2]), dass das Bleioxyd bei etwa 600° C. einen Umwandlungspunkt besitzt, oberhalb ist eine gelbe, unterhalb eine rote Form beständig. Vorausgesetzt, dass letztere bei tiefen Temperaturen nicht noch eine weitere Umwandlung erfährt, ist sie auch bei den Temperaturen, bei denen wir den Einfluss der Natronlauge studierten, die stabile und mit unserem roten Oxyd identisch. Sicher ist die gelbe Form bei diesen Temperaturen metastabil, weshalb wir auch stets ihre Umwandlung in die rote beobachten konnten und es entspricht der Ostwaldschen Stufenregel, wenn die gelbe vor der roten auftritt. Da wo auch das weisse Hydroxyd sich in das gelbe Oxyd verwandelt, haben wir die Reihenfolge steigender Stabilität: Hydroxyd—gelbes—rotes Oxyd. Die umgekehrte Reihenfolge muss dann in der Löslichkeit bestehen. Dass das Hydroxyd in den Laugen $>$ 9·23 norm. eine erheblich grössere Löslichkeit besitzt als die Oxyde, geht unzweideutig aus den Daten der Tabelle 1 hervor. Nicht so sicher ersieht man aus derselben den Unterschied der Löslichkeiten des gelben und roten Oxyds, weil er nicht so bedeutend und der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit der Oxyde ein so grosser ist, dass beim Vorliegen nur der einen Form und nicht genauer Konstanthaltung der Versuchstemperatur grössere Schwankungen in den Löslichkeitswerten auftreten, als bei konstanter Temperatur der Unterschied in der Löslichkeit der beiden Formen ausmacht.

Die Abhängigkeit der Löslichkeit der beiden Oxyde von der Temperatur ist für eine Konzentration 6·30 norm. $NaOH$ aus Tabelle 4 und Fig. 3 zu ersehen.

Tabelle 4.

Einfluss der Temperatur.

Konzentration des $NaOH = 6{\cdot}3$ norm. Von hoher zu tiefer Temperatur übergehend.

Temperatur in Grad	Ausgangskörper olives Oxyd	Mole *Pb* in Liter	Ausgangskörper rotes Oxyd	Mole *Pb* in Liter
0	oliv	0·105	rot	0·089
25	„	0·139	„	0·116
80	„	0·325	—	—
100	oliv + rot	0·511	„	0·428

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 265 (1906).

[2]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **119**, 145 (1921).

Wegen dieses grossen Einflusses der Temperatur wurde eine Reihe von Bestimmungen der Löslichkeit bei konstanter Temperatur von 25° ± 1° C. ausgeführt, deren Resultate in den Tabellen 5 bis 7 enthalten sind. Das hierbei verwendete gelbe Oxyd wurde aus 9·7 norm. *NaOH* und Hydroxyd in der Kälte, das rote aus 16 norm. *NaOH* und Hydroxyd in der Wärme erhalten. Man sieht hier sehr deutlich den Unterschied in der Löslichkeit und erkennt, dass unter diesen Verhältnissen konstante Zahlen erhalten werden. Der anfänglich hohe Wert rührt offenbar daher, dass die verwendeten Präparate noch gewisse Mengen Hydroxyd, bzw. gelbes Oxyd, die sich mit der Zeit umwandeln, enthalten. Denn es wurde schon oben erwähnt, dass Klümpchen von Hydroxyd, indem sie sich mit Oxyd umhüllen, längere Zeit sich erhalten und es muss nachgetragen werden, dass auch häufig rote Kristallaggregate gelbe einschliessen. Dass das beim Glühen von Hydroxyd entstehende gelbe Oxyd und das aus Laugen erhaltene olive und weiter das graue Oxyd nicht verschiedene Modifikationen sind, lehrt die in den Tabellen 8 und 7 zum Ausdruck kommende Feststellung, dass sie die gleiche Löslichkeit besitzen. Andererseits zeigen die Daten der Tabellen 8 und 6, dass das zinnoberrote Oxyd, aus 16 norm. *NaOH* bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, und das purpurrote ebenfalls gleiche Löslichkeit aufweisen. Schliesslich lässt Tabelle 8 erkennen, dass das gelbe Oxyd nach dem Reiben im Mörser seine Löslichkeit auf die des roten erniedrigt. Hiernach muss als festgestellt gelten, dass es sich nur um zwei Oxydmodifikationen handelt.

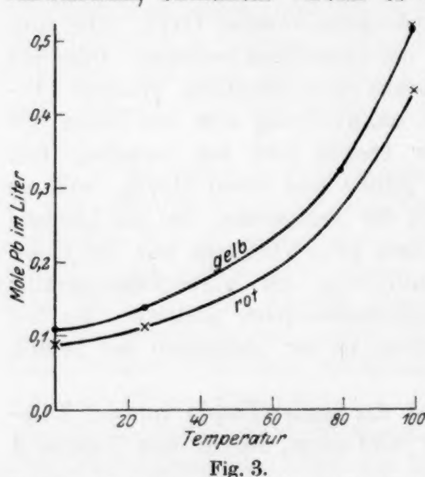


Fig. 3.
Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit 6·3 norm. *NaOH*.

Tabelle 5. Löslichkeit von weissem Hydroxyd.
10 g auf 100 ccm Lauge. Bei konstanter Temperatur von 25° ± 1° C.

Normalität der Lauge	Schütteldauer	Mole *Pb* in Liter	Bodenkörper
3·5	8 Std.	0·182	weiss
	3 Tg.	0·161	„
	10 „	0·160	„

Tabelle 6.

Löslichkeit von olivem Bleioxyd aus Hydroxyd in 9·7 norm. *NaOH* kalt erhalten.

Bei konstanter Temperatur von 25° ± 1° C. 10 g auf 100 ccm Lauge.

Normalität der Lauge	Schütteldauer	Mole *Pb* in Liter	Bodenkörper
3·5	8 Std.	0·153	oliv
	3 Tg.	0·136	"
	10 "	0·138	"
	20 "	0·134	"
	40 "	0·135	"
9·3	8 Std.	0·168	oliv
	3 Tg.	0·141	"
	10 "	0·141	"
	20 "	—	"
	40 "	0·130?	"
16·4	8 Std.	0·178	oliv + rot
	3 Tg.	0·147	"
	10 "	0·134	rot
	20 "	0·135	"
	40 "	—	—

Tabelle 7.

Löslichkeit von rotem Bleioxyd aus Hydroxyd in 16 norm. *NaOH* heiss erhalten.

Bei konstanter Temperatur von 25° ± 1°. 16 g auf 100 ccm Lauge.

Normalität der Lauge	Schütteldauer	Mole *Pb* in Liter	Bodenkörper
3·5	8 Std.	0·125	rot
	3 Tg.	0·109	"
	10 "	0·112	"
	20 "	0·111	"
	40 "	0·112	"
9·3	8 Std.	0·148	rot
	3 Tg.	0·112	"
	10 "	0·118	"
	20 "	0·119	"
	40 "	0·118	"
16·4	8 Std.	0·160	rot
	3 Tg.	0·130	"
	10 "	0·131	"
	20 "	0·135	"
	40 "	0·130	"

Tabelle 8.

Löslichkeit verschiedener Formen der Oxyde.

10 g + 100 ccm Lauge. Temperatur $25^{\circ} \pm 1^{\circ}$ C.

Normalität der Lauge	Schütteldauer (Tage)	Mole *Pb* in Liter	Bodenkörper
1. Gelbes Oxyd, geglüht.			
3·8	3	0·134	gelb
	5	0·136	„
	7	0·136	„
10·0	3	0·139	„
	5	0·140	„
	7	0·139	„
16·2	3	0·165	gelb + rot
	5	—	rot
	7	0·135	„
2. Gelbes Oxyd, im Mörser gerieben.			
3·8	3	0·113	braun — rot
	7	0·112	„
10·0	3	0·120	„
	7	0·123	„
3. Zinnoberrotes Oxyd aus Hydroxyd in 16 norm. Lauge bei gew. Temperatur.			
3·8	3	0·114	rot
	7	0·112	„
10·0	3	0·120	„
	7	0·119	„
4. Grauschwarzes Oxyd aus dekantierter, heisser 4 norm. *NaOH* und Hydroxyd.			
3·8	3	0·137	grau
	10	0·136	„

Tabelle 9.

Normalität der Lauge	Mole *Pb* im Liter		K_1 18° C	K_2 18° C
	18° C	74° C		
0·0510	0·0041	0·0034	0·484	13·37
0·1024	0·0067	0·0067	1·020	14·22
0·2035	0·0123	0·0180	1·947	13·95
0·4794	0·0273	0·0362	4.323	13·61
1·0045	0·0560	0·0807	7·817	12·65
1·9872	0·1008	0·1430	11·98	11·54
4·9705	0·2316	—	8·805	6·20

Bestimmungen der Löslicheit von PbO in verdünnteren Natronlaugen verschiedener Konzentration wurden früher schon von Berl und Austerweil[1]) ausgeführt, wobei es sich wahrscheinlich um die rote Form handelte. Ihre Resultate finden sich in der Tabelle 9.

Die letzte Zahl stimmt mit den von mir weder für das gelbe noch für das rote Oxyd gefundenen Werten überein. Diese ausgeschlossen, ergibt sich eine recht befriedigende Konstante für das Gleichgewicht

$$PbO + OH' \rightleftarrows HPbO_2' \;:\; K_2 = \frac{c_{OH'}}{c_{HPbO_2'}},$$

nicht für das Gleichgewicht

$$PbO + 2\,OH' \rightleftarrows PbO_2'' + H_2O \;:\; K_1 = \frac{c^2_{OH}}{c_{PbO_2''}}\,.$$

Die entsprechenden Konstanten, welche sich aus meinen Zahlen berechnen, sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10.

Oxyd	Normalität der Lauge a	3·50	6·30	9·30	16·3
oliv	Mole Pb im Liter 25° C b	0·134	0·139	0·142	—
	Lauge korrig. $a-b$	3·37	6·16	9·19	—
	K_2	25	44	65	—
	Lauge korrig. $a-2b$	3·23	6·02	9·02	—
	K_1	76	258	572	—
rot	Mole Pb im Liter 25° C b	0·111	0·116	0·119	0·135
	Lauge korrig. $a-b$	3·39	6·18	9·18	16·17
	K_2	30·5	53	78	120
	Lauge korrig. $a-2b$	3·28	6·07	9·07	16·03
	K_2	98·4	320·5	694·7	1920

Auch hier ergeben sich bessere Konstanten für die Bildung von $HPbO_2'$-Ionen, wobei allerdings in Betracht kommt, dass statt der Konzentration der OH'-Ionen die der $NaOH$ benutzt wurde, wegen nicht genügender Kenntnis des Dissoziationsgrades so starker Laugen. Berl und Austerweil nehmen, weil ihre K_2-Werte nur bis zu 2 norm. $NaOH$ konstant sind, in stärkeren Laugen PbO_2''-Bildung an.

Glasstone[2]) hat nur die Löslichkeit in 1 norm. $NaOH$ bestimmt. Er hält die Werte von Berl und Austerweil[3]) für zu hoch.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 165 (1907).
[2]) Journ. Chem. Soc. London **119**, 1689 (1914); **121**, 58, 19 (1922).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 165 (1907).

Das Verhältnis der in Lösung befindlichen Gesamtmenge des Bleies sollte bei den beiden Oxyden in jeder Lauge gleich dem Verhältnis ihrer Löslichkeiten in reinem Wasser sein. Denn es gilt nach

$$PbOg + OH' \rightleftarrows HPbO_2' \qquad c_{1\,HPbO_2'} = K_1 c_{OH'} c_{PbO\,g}$$

$$PbOr + OH' \rightleftarrows HPbO_2' \qquad c_{2\,HPbO_2'} = K_2 c_{OH'} c_{PbO\,r},$$

wo c_{PbO} die Löslichkeit eines Oxydes in reinem Wasser bedeutet.

Ist c_{Pb} die Gesamtkonzentration, so ist $c_{HPbO_2'} = c_{Pb} - c_{PbO}$. Da man in den starken Laugen c_{PbO} gegen c_{Pb} vernachlässigen kann, so folgt

$$c_{1\,Pb} = K_1 c_{OH'} c_{PbO\,g} \quad \text{und} \quad c_{2\,Pb} = K_2 c_{OH'} c_{PbO\,r},$$

und bei gleicher Laugenkonzentration

$$\frac{c_{1\,Pb}}{c_{2\,Pb}} = \frac{K_1}{K_2} \frac{c_{PbO\,g}}{c_{PbO\,r}}.$$

Von Ruer[1]) wurde gefunden für die Löslichkeit der beiden Oxyde bei 22° in Grammäquivalenten pro Liter

$$c_{PbO\,g} = 1{\cdot}03 \cdot 10^{-4}$$

$$c_{PbO\,r} = 0{\cdot}56 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{c_{PbO\,g}}{c_{PbO\,r}} = 1{\cdot}8,$$

während aus Tabelle 6 und 7 sich rund 1·2 ergibt.

Von Applebei und Reid[2]) wurde dieses Verhältnis zu 1·8 gefunden für 1 norm. $NaOH$ und 20° C.

Von Glasstone sowohl wie von Applebei und Reid werden beim Behandeln von Bleihydroxyd und Laugen verschiedener Konzentration ähnlich verschiedene Formen von Oxyd erhalten, wie sie oben beschrieben wurden. Während aber ersterer diese als Variationen nur einer Modifikation ansieht, stehen die letzteren auf dem hier und auch von Kohlschütter[3]) vertretenen Standpunkt des Vorliegens der beiden Modifikationen gelb und rot. Sie führen den Befund Glasstones, dass seine Präparate sämtlich gleiche Löslichkeit besitzen, darauf zurück, dass die rote Form noch etwas von der nicht umgewandelten gelben enthielt. Dieses scheint plausibel im Hinblick darauf, dass tatsächlich auch bei meinen Messungen der Löslichkeit sowohl des gelben wie des roten Oxydes anfänglich ein zu hoher Wert beobachtet wurde (siehe Tabelle 6 und 7), der in derselben Weise gedeutet werden musste. Wenn man die verschiedene Löslichkeit auf einen Unterschied in der

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 265 (1906).
[2]) Journ. Chem. Soc. London **121**, 2129 (1922).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **56**, 275 (1923).

Teilchengrösse zurückführen wollte, so wäre es ganz unverständlich, dass durch weitgehendes Pulversieren der gelben Oxydformen die Löslichkeit sich vermindert.

Für die Theorie von Kohlschütter[1]), dass bei der gegenseitigen Umwandlung von Bleioxyden stets ein ausgesprochen topochemischer Faktor beteiligt ist, liefern meine Ergebnisse, soviel ich sehe, keine Stütze. Nach ihm erfolgt die Bildung von rotem Oxyd nicht direkt, sondern anscheinend über das weisse Hydroxyd. Schüttelt man aber gelbes Oxyd in der Kälte mit Natronlauge, so kann daraus kein Hydroxyd fallen, weil es löslicher ist, als das gelbe Oxyd. Dennoch wandelt sich letzteres in rotes um.

Blei-(2)-saures Natrium.

Bei der Behandlung von Kupfer-[2]) und Chromhydroxyd[3]) mit Laugen hatte sich gezeigt, dass mit steigender Konzentration die Löslichkeit zunächst ebenfalls stieg, nach Überschreitung einer gewissen Grenze aber wieder abfiel. Es konnte festgestellt werden, dass oberhalb dieser Grenze kristallisiertes kupfer-(2)-saures bzw. chrom-(3)-saures Natrium ausfiel. Es schien nicht undenkbar, dass beim Blei die Verhältnisse ähnlich liegen. Dass die Erscheinung bei den bisherigen Versuchen noch nicht aufgetreten war, konnte darin seinen Grund haben, dass der Umwandlungspunkt der Oxyde in das vermeintliche blei-(2)-saure Natrium bei sehr hoher Laugenkonzentration liegt. In dieser Beziehung war es interessant, dass Kohlschütter[4]) beim Erhitzen von Bleihydroxyd in 18 norm. $NaOH$ die Entstehung eines kristallinen weissen Niederschlages beobachtete, der sich jedoch bald in rotes Oxyd umwandelte. Er hielt ihn für Hydroxyd der Zusammensetzung $3\,PbO.H_2O$ und sieht sein Entstehen als eine Stütze seiner Theorie an. Dass aus so starker Lauge dieser Körper auskristallisiert, ist aber wenig wahrscheinlich, da man ausgehend vom Oxyd zu einer am löslicheren Hydroxyd gesättigten Lösung nicht kommen kann und daher auch beim Abkühlen schwerlich eine an ihm übersättigte Lösung auftreten dürfte. War es aber Natriumplumbit, so deutete seine Umwandlung in rotes Oxyd darauf hin, dass es unter diesen Bedingungen als metastabile

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **56**, 275 (1923).

[2]) Erich Müller, Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 73 (1922); Zeitschr. f. angew. Chemie **33**, 303 (1920).

[3]) Erich Müller, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 363 (1924); Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 371 (1921).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **56**, 275 (1923).

Zwischenstufe aufgetreten war und dass der Umwandlungspunkt Oxyd $\rightleftarrows$ Plumbit bei höherer Laugenkonzentration zu suchen sei. Es wurde deshalb folgender Versuch angesetzt. 25 g rotes Bleioxyd wurden mit 100 ccm 18 norm. $NaOH$ unter zeitweiligem Zufügen von kleinen Stücken festen Ätzkalis in ein siedendes Wasserbad in verschlossener Flasche gestellt und ab und zu von Hand geschüttelt. Nach einem Tage hatte sich über dem noch als Bodenkörper vorhandenen Oxyd eine Schicht eines weissen flockigen Niederschlages gebildet und nach 5 Tagen war der rote Körper völlig durch einen weissen ersetzt. Nach Abgiessen der heissen Mutterlauge wurde er auf einem Tonteller abgepresst (unter einem grossen Trichter, durch dessen Stiel von CO_2 und H_2O befreite Luft geblasen wurde). Er gab mit Wasser eine klare Lösung, die sich alsbald trübte. Zur Herstellung grösserer Mengen eignete sich folgendes Verfahren. Eine heiss hergestellte etwa 23 norm. $NaOH$ wurde mit einem grossen Überschuss von olivem PbO in einer verschlossenen Flasche unter häufigem Schütteln im siedenden Wasserbade erwärmt. Das Schütteln ist deshalb nötig, weil in dieser zähen Lauge Reaktionen träge verlaufen. Vom oliven Oxyd wurde wegen seiner grösseren Löslichkeit ausgegangen; freilich wandelt es sich im Verlauf der Behandlung allmählich in rotes um. Nach 24 Stunden lässt man absitzen und giesst die heisse Lauge in eine zweite Flasche vom Bodenkörper, der noch nicht umgewandeltes Oxyd enthält, sorgfältig ab, und bringt sie in den Eisschrank. Nach 2 Tagen — es wird mit etwas Plumbit geimpft — hat sich eine Portion des weissen Plumbites ausgeschieden. Die überstehende Mutterlauge wird nun in die erste Flasche zurückgegossen und das Verfahren so oft wiederholt, bis sämtliches Oxyd verschwunden ist. Beim Abkühlen im Eisschranke erstarrt die Lauge nicht, weil ihre Konzentration durch die Plumbitbildung:

$$PbO + NaOH = NaHPbO_2$$

oder

$$PbO + 2\,NaOH = Na_2PbO_2 + H_2O$$

vermindert wird. Wegen dieser Verdünnung muss dann jedesmal in die Umwandlungsflasche eine entsprechende Menge festes $NaOH$ gegeben werden, um hier die Lauge auf etwa 23 norm. zu halten.

Die Versuche, die nähere Zusammensetzung dieses Plumbites zu ermitteln, brachten kein sicheres Resultat, da die Schwierigkeiten, es von der Natronlauge zu trennen, nicht überwunden werden konnten. Denn Wasser und auch sorgfältigst vom Wasser befreiter Alkohol bewirken Hydrolyse. Da die Einwirkung des letzteren aber langsamer erfolgt, wurden Proben des Körpers, die zunächst auf dem Tonteller

abgepresst waren, kurze Zeit mit Alkohol geschüttelt, schnell abgesaugt, mit wasserfreiem Äther gewaschen und dann das Verhältnis $Na:Pb$ bestimmt. Obgleich bei mehreren Analysen dieses zu 2·21, 2·41, 2·25, 2·39 und 2·43 gefunden wurde, muss man doch Bedenken tragen, hieraus auf die Zusammensetzung Na_2PbO_2 zu schliessen, da man nicht sicher ist, wie weit bei diesem Verfahren die doch an $NaOH$ so reiche Mutterlauge entfernt wurde.

Für die Versuche, die Abhängigkeit der Löslichkeit des Plumbites von der Laugenkonzentration zu ermitteln, konnten dagegen die auf dem Tonteller abgepressten Präparate Verwendung finden. Da hierbei sowieso sehr starke Laugen zur Verwendung kamen, war die geringe Menge anhaftender Mutterlauge nicht von Belang.

Die Zahlen der Tabelle 11 bringen das erwartete Resultat.

Tabelle 11.
Natriumplumbit + Lauge. Schütteldauer 3 Tage. 25° C.

Normalität der $NaOH$	Mole Pb im Liter	Bodenkörper
20·1	0·0821	weiss
19·4	0·0978	weiss
18·6	0·1534	weiss + rot
16·2	0·1552	rot

In der 18·6 und 16·2 norm. Lauge hatte die Umwandlung Plumbit → Oxyd stattgefunden.

Gleichgewichts-Diagramm.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen mit dem Hydroxyd, den beiden Oxyden und dem Plumbit findet sich in Fig. 4, wo die Normalität der Lauge als Abszisse, die Löslichkeit in Molen Pb im Liter als Ordinaten dienen. Die Schnittpunkte der nach rechts verlängerten beiden für das gelbe und rote PbO geltenden Linien AC und BD bei x und y mit der dem Plumbit zukommenden Linie FG sind die Umwandlungspunkte PbOgelb⇄Plumbit und PbOrot⇄Plumbit. Sie liegen bei sehr hohen Laugenkonzentrationen.

Die beiden Kurven AC und BD laufen nahezu parallel. Da für die ihnen entsprechenden Gleichgewichte

$$PbOg + OH' \rightleftarrows HPbO_2' \quad \text{und} \quad PbOr + OH' \rightleftarrows HPbO_2'$$

gilt

$$c_{Pb\,g} = K_1 c_{OH'} \quad \text{und} \quad c_{Pb\,r} = K_2 c_{OH'},$$

so müsste für jede Laugenkonzentration $\frac{c_{Pb\,g}}{c_{Pb\,r}} = K$ sein, was eine Konvergenz der Löslichkeitskurven nach Laugen niederer Konzentration bedingt.

Die Kurve *HJ* stellt die Löslichkeit des Bleihydroxydes in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration dar. Zu ihrer Konstruktion wurde aus der Tabelle 1 jeweils das Mittel aus den Werten nach Eintritt angenäherter Konstanz benutzt. Ihr Verlauf ist insofern etwas unsicher, als das Ausgangshydroxyd keine bestimmte chemische Zusammensetzung zu haben scheint und wie aus dem zeitlichen Verlauf der Löslichkeit hervorgeht, einer Alterung unterliegt.

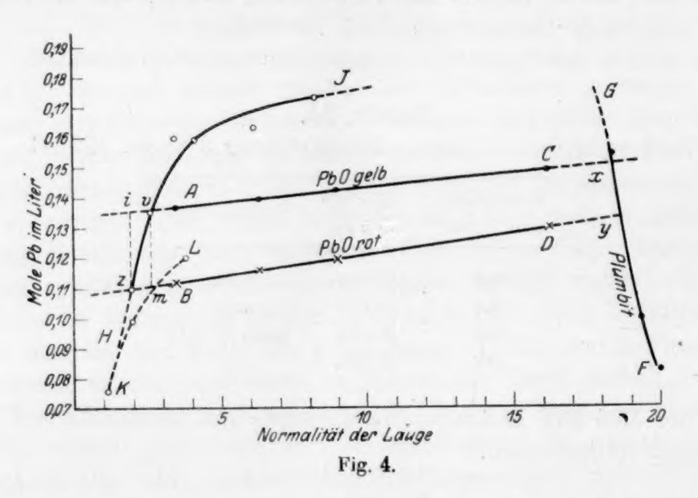


Fig. 4.

Die beiden Oxydkurven *AC* und *BD* schneiden mit ihren Verlängerungen die Hydroxydkurve *HJ* in den Punkten *v* und *z*. Es wäre denkbar, dass diese solchen Laugen entsprechen, deren Dampfdrucke denen des Bleihydroxydes, also den Gleichgewichten

$$Pb(OH)_2 \rightleftarrows PbOg + H_2O$$
$$Pb(OH)_2 \rightleftarrows PbOr + H_2O$$

entsprechen. Dies würde bedingen, dass rechts der Linie *HJ* eine Umwandlung von Hydroxyd in Oxyd, links die umgekehrte stattfinden müsste, und zwar innerhalb der Laugenkonzentration *z—m* würde sich Hydroxyd nur in rotes Oxyd verwandeln, innerhalb *i—v* nur gelbes Oxyd in Hydroxyd. Hierfür würde sprechen, dass das Hydroxyd unter siedender 1 norm. Natronlauge innerhalb 6 Stunden keine Umwandlung in Oxyd erfährt, obgleich die in Fig. 4 dargestellten Verhältnisse nur

für gewöhnliche Temperatur gelten. Ein unbedingter Beweis ist diese Beobachtung aber aus dem Grunde nicht, weil sich ja gezeigt hat, dass solche Umwandlungen Zeitreaktionen sind, und man nicht weiss, ob sie nicht doch noch bei längerem Zuwarten in Erscheinung getreten wären.

Auffallend ist es zudem, dass nach Pleissner[1]) und Kohlschütter[2]) das in der Kälte gefällte Hydroxyd mit Wasser bei 100° im Einschlussrohr einige Stunden erhitzt in orangefarbene Kristallflitter übergeht, während es das unter 1 norm. *NaOH* wie gesagt nicht tut, denn es ist wohl zweifellos, dass der Dampfdruck des Wassers grösser ist als der der Natronlauge. Eine Umwandlung von gelbem Oxyd in weisses Hydroxyd kann man beobachten, wenn man ersteres in 1·5 norm. *NaOH* heiss löst und filtriert, dann scheidet sich beim Abkühlen Hydroxyd aus. Es braucht dies aber auch kein Beweis dafür zu sein, dass es unter diesen Umständen das stabilste Produkt ist. Denn es könnte, wie das gelbe Oxyd in vielen Fällen vor dem stabilen roten Oxyd, so auch das Hydroxyd als metastabile Phase vor dem stabilen Oxyd fallen.

Bei unseren Versuchen haben wir beobachtet, dass in den Laugengebieten, wo zweifellos das rote Oxyd das stabilste Endprodukt ist, die Umwandlung des Hydroxyds in dieses um so schneller erfolgte, je konzentrierter die Lauge war. Im Widerspruch hierzu scheinen die Beobachtungen Kohlschütters zu stehen, der zu je 100 ccm 2 norm. NH_3-Lösung wechselnde Mengen 2 norm. *NaOH* und hierzu 2 ccm 2 norm. Bleiacetat setzte. Dabei trat bereits in der Kälte eine Rotfärbung gerade bei wenig *NaOH* auf, bei mehr dagegen war die Fällung rein weiss. Es wäre freilich denkbar, dass es sich bei dem roten Körper um kein reines Oxyd, sondern um ein basisches gehandelt hätte. Des weiteren stimmt es mit unseren Ergebnissen wenig überein, dass bei Zusatz von Bleiacetatlösung zur heissen, doch schwach alkalischen Ammoniak-[3]) oder Bariumhydroxydlösung[2]) das gelbe Oxyd fällt, das auch rote Kriställchen[2]) enthält.

Man könnte auch hier daran denken, dass es sich um basische Oxyde handelte, wird aber im übrigen auch zu beachten haben, dass das primär aus der Lösung gefällte junge Hydroxyd eine grössere Löslichkeit besitzt. Für dieses würde in unserer graphischen Dar-

---

1) Arbeiten des Gesundheitsamtes **26** (1907).
2) Ber. d. d. chem. Ges. **56**, 275 (1923).
3) Payen, Journ. f. prakt. Chemie [2] **18**, 474 (1878).

stellung die Kurve *HJ* nach links rücken. Immerhin bliebe doch, wenn die oben gegebene Interpretation der Fig. 4 richtig wäre, das gealterte Hydroxyd die stabile Form und in dieses müsste auch das dann als Zwischenstufe auftretende Oxyd wieder übergehen. Die recht komplizierten Verhältnisse werden sich erst klären, wenn die von Glasstone[1]) bezweifelten Resultate von Berl und Austerweil[2]) über die Löslichkeit der Oxyde in Laugen geringerer Konzentration geprüft worden sind. Dann wird sich zeigen, ob die Fortsetzung der Linien *AC* und *BC* nach niederen Laugenkonzentrationen so erfolgt, wie es in Fig. 4 punktiert gezeichnet ist oder ob diese Kurven unterhalb 3·5 norm. $NaOH$ scharf nach unten umbiegend unterhalb der Hydroxydkurve bleiben, wie es nach den Messungen von Berl und Austerweil den Anschein hat.

Über die Löslichkeit von Bleihydroxyd, „nach Schaffner aus Bleizucker gefällt“, in Laugen geringerer Konzentration bis etwa 4 norm. liegt bereits eine Messungsreihe von Rubenbauer[3]) vor, deren Ergebnisse mit in Fig. 4 unter *KL* eingetragen sind. Es ist aber dort nicht angegeben, nach welcher Zeit die Löslichkeit bestimmt wurde. Es ist auch bedauerlich, dass in fast allen Arbeiten über diesen Gegenstand keine Angaben über die Art der Ausführungen der Bleibestimmungen gemacht werden. Es wird nur angegeben, dass es als Bleisulfat bestimmt wurde. Es hat sich gezeigt, dass die direkte Behandlung der alkalischen Bleilösungen mit Schwefelsäure zu ganz falschen Resultaten führt. Man muss vielmehr zuvor salpetersauer machen und dann erst mit H_2SO_4 fällen und weiter nach Treadwells[4]) Angaben verfahren. Den Unterschied in den Resultaten von Rubenbauer und mir glaubte ich anfangs dem Umstande zuschreiben zu sollen, dass wie beim Chromhydroxyd auch beim Bleihydroxyd die Löslichkeit von der Menge des Hydroxydes abhinge. Einen solchen Einfluss der Menge konnte ich indessen beim Bleihydroxyd nicht feststellen.

Das Hydroxyd $Pb(OH)_2$.

Aus Tabelle 1 geht hervor, dass die Löslichkeit des Bleihydroxydes von der angenäherten Zusammensetzung $3\,PbO \,.\, H_2O$ zu einem Maximum ansteigt, um dann wieder abzufallen. Das heisst, dass von dem zunächst gelösten Hydroxyd sich etwas wieder ausscheidet. Um diesen

[1]) Journ. Chem. Soc. London **119**, 1689 (1914); **121**, 58, (1922).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**. 165 (1907).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 331 (1902).
[4]) Quantitative Analyse, 6. Aufl., S. 144.

sekundär fallenden Körper kennen zu lernen, wurden 200 ccm 4 norm. $NaOH$ mit 15 g $3\,PbO\,.\,3\,H_2O$ 8 Stunden geschüttelt und dann durch einen Brunktiegel filtriert. Das war eine Zeit, innerhalb deren sich bei früheren Versuchen das Maximum der Löslichkeit eingestellt hatte. Nach einigen Tagen zeigte sich ein geringer weisser Bodensatz, nach 4 Wochen eine deutlich kristalline weisse Ausscheidung; aber erst nach 10 Monaten war deren Menge so gross (0.3 g), dass sie zu einer Analyse reichte, die einen Gehalt von 86.89 % Blei ergab. Eine Wasserbestimmung konnte mangels hinreichender Mengen nicht ausgeführt werden. Der Bleigehalt entspricht sehr genau der Verbindung $PbO\,.\,H_2O$ bzw. $Pb(OH)_2$.

Es läge hier mithin der Fall vor, dass aus einer gesättigten Lösung des wasserärmeren Hydroxydes das wasserreichere sich ausscheidet, was zunächst befremdlich erscheint, weil hieraus hervorginge, dass das letztere schwerer löslich ist als das erstere, während man sonst immer das Gegenteil beobachtet und auch erwartet. Eine Erklärung hierfür kann in folgenden Überlegungen gefunden werden. Die amorphen Hydroxyde, mit denen wir es für gewöhnlich zu tun haben, sind als feste Flüssigkeiten bzw. Lösungen aufzufassen aus Molekeln verschiedener Molekelgrösse (polymere) oder Zusammensetzung. Die Veränderungen, welchen sie nach ihrer Entstehung aus Metall- und Hydroxylion unterliegen und die man als Alterung bezeichnet, bestehen in der Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen den verschiedenen Molekelarten [1]), welche wegen grosser innerer Reibung mehr oder weniger langsam vor sich geht. Beim Kupferhydroxyd [2]) konnte beispielsweise eine langsame Umwandlung in CuO beobachtet werden, wobei Hydroxyd und Oxyd eine feste Lösung bilden. Hier ist also die Alterung mit einer Entwässerung verbunden. Beim Chromhydroxyd [3]) handelt es sich augenscheinlich nur um die Umwandlung einfacher in polymere Moleküle, wobei die Alterung ohne Entwässerung vor sich geht. Beide Arten der Alterung können natürlich auch gleichzeitig verlaufen. Nun können in einer festen Flüssigkeit ebenso wie in einer flüssigen nach Unterschreitung einer bestimmten Temperaturgrenze die Molekeln zu Kristallen zusammen-

---

[1]) Erich Müller, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 363 (1924); Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 371 (1921).

[2]) Erich Müller, Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 73 (1922); Zeitschr. f. angew. Chemie **33**, 303 (1920).

[3]) Erich Müller, Zeitschr. f. physik. Chemie **110**, 363 (1924); Zeitschr. f. angew. Chemie **34**, 371 (1921); R. Fricke und O. Windhausen, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **132**, 273.

treten und sich ausscheiden. Wenn nun schon Umwandlungen wie die Polymerisation, an der nur wenig Moleküle beteiligt sind, wegen der inneren Reibung bei den festen Flüssigkeiten langsam verläuft, so wird das erst recht der Fall sein bei der Bildung von Kristallen, zu der es sicher des Zusammentritts einer grösseren Zahl von Molekülen bedarf. Deshalb wird die Unterkühlung bei festen Flüssigkeiten erheblich leichter auftreten, als bei flüssigen, wenn nicht die Regel sein. Fasst man aber das amorphe Hydroxyd als eine unterkühlte feste Flüssigkeit auf, so ist es klar, dass es als metastabile Form eine grössere Löslichkeit besitzt als das stabilere kristalline Hydroxyd. Die Konsequenzen, welche sich aus dieser Auffassung für die häufig beobachtete Umwandlung der amorphen Hydroxyde in kristalline ergeben, sollen an anderem Orte eingehender besprochen werden. Hier soll nur mit ihrer Hilfe die Erklärung gesucht werden für den beobachteten Fall der Ausscheidung von kristallisiertem $PbOH_2O$ aus der gesättigten Lösung des amorphen $3\,PbO\,.\,H_2O$, von dem ausgegangen wurde. Es soll dabei angenommen werden, dass letzteres diese einheitliche Zusammensetzung besitzt, was allerdings nicht sicher ist[1]). Ist die Lage der Löslichkeitskurven von $PbO\,.\,H_2O$ amorph, $PbO\,.\,H_2O$ kristallin, $3\,PbO\,.\,H_2O$ amorph und $3\,PbO\,.\,H_2O$ kristallin wie in Fig. 5 gezeichnet, dann ist $3\,Pb\,.\,H_2O$ amorph zwar schwerer löslich als $PbO\,.\,H_2O$ amorph, aber leichter als $PbO\,.\,H_2O$ kristallin, weshalb aus seiner gesättigten Lösung letzteres zur Ausscheidung kommen kann.

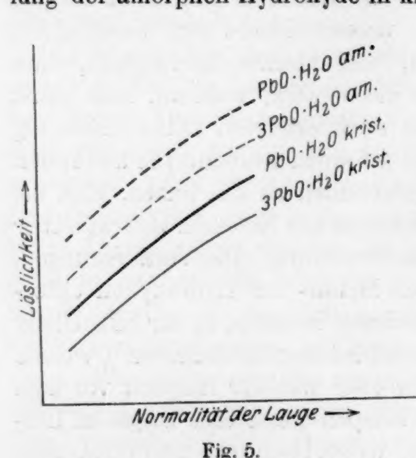


Fig. 5.

Ein Hydroxyd derselben Zusammensetzung $Pb(OH)_2$ entsteht übrigens noch auf zwei anderen Wegen.

1. Wenn man das in oben beschriebener Weise hergestellte Natriumplumbit [blei-(2)-saure Natrium] in Wasser löst, so scheidet sich zufolge Hydrolyse etwa nach

$$NaH\,PbO_2 + H_2O = NaOH + Pb(OH)_2$$

[1]) Glasstone [Journ. Chem. Soc. London **119**, 1689 (1914); **121**, 58, 19 (1922)] stellt es als möglich hin, dass die als $3\,PbO\,.\,H_2O$ und $2\,PbO\,.\,H_2O$ beschriebenen Hydroxyde feste Lösungen zweier oder mehrerer einfacher Hydrate sind.

mit der Zeit ein Hydroxyd aus, welches folgende Analysenresultate ergab:

	Mittel	Ber. für $PbO.H_2O$
0·1745 g gaben 0·2205 g $PbSO_4$ = 86·30% Pb		
0·4826 „ „ 0·6037 „ „ = 85·61 „ „	85·79% Pb	85·89% Pb
0·8000 „ „ 1·0047 „ „ = 85·71 „ „		
0·3580 „ „ 0·4482 „ „ = 85·54 „ „		
0·5366 „ „ 0·0429 „ H_2O = 8·00 „ H_2O	7·85% H_2O[1]	7·48% H_2O
0·6895 „ „ 0·0531 „ „ = 7·70 „ „		

2. Wenn man überschüssiges olives Oxyd mit 1·5 norm. $NaOH$ zum Sieden erhitzt und die filtrierte klare Lösung abkühlen lässt, so fällt ein Hydroxyd mit 86·53% *Pb*. Ob die auf den letztgenannten zwei Wegen entstandenen Hydroxyde kristallin oder amorph waren, ist nicht untersucht worden.

$3\,PbO.H_2O$ wurde neuerdings kristallin von Pleissner[2]) und Kohlschütter[3]) erhalten, früher schon von Payen[4]) und Ditte[5]), von letzteren auch $2\,PbO.H_2O$. Gelingt es, das kristalline $PbO.H_2O$ wie oben beschrieben in hinreichender Menge darzustellen, dann wird es möglich sein, die drei Hydroxyde bezüglich ihrer Löslichkeit miteinander und mit den amorphen Fällungsformen zu vergleichen. Dass es löslichere Hydroxyde oder Hydroxyformen geben muss, als das kristalline $3\,PbO.H_2O$, geht schon aus der Angabe von Pleissner[2]) hervor, dass derselbe zwar löslicher ist als das gelbe Oxyd aber weniger löslich als ein Produkt, das aus dem metallischen Blei unter der Einwirkung von Luft und Wasser zuerst entsteht.

Vor der Hand muss zugegeben werden, dass die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den Hydroxyden und Oxyden des Bleies und Natronlaugen geringerer Konzentration noch nicht sicher überblickt werden können.

Zusammenfassung.

1. Bei der Einwirkung von Natronlauge auf gefälltes Bleihydroxyd entstehen je nach den Bedingungen gelbes und rotes Oxyd in wechselnden Bildungsformen und kristallisiertes blei-(2)-saures Natrium.

---

[1]) Glühverluste.

[2]) Arbeiten des Gesundheitsamtes **26** (1907).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **56**, 275 (1923).

[4]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **13**, 474 (1878).

[5]) Compt. rend. **94**, 1310 (1882).

2. Eine systematische Untersuchung der Löslichkeit dieser Stoffe in Laugen verschiedener Konzentration führte zur Konstruktion eines Gleichgewichtsdiagramms, welches ihre Stabilitäts- und Umwandlungsbedingungen nur für konzentrierte Laugen abzulesen gestattet, während es für verdünnte noch Zweifel lässt.

3. Ein blei-(2)-saures Natrium wird aus wässeriger Lösung kristallisiert erhalten. Es blieb unentschieden, ob es sich um die Verbindung Na_2PbO_2 oder $NaHPbO_2$ handelt.

4. Die Darstellung eines Hydroxydes der Zusammensetzung $PbO.H_2O$ wird beschrieben.

5. Es wird eine Theorie aufgestellt, nach welcher die amorphen Hydroxyde als unterkühlte feste Flüssigkeiten aufzufassen sind.

Dresden, Oktober 1924.

Bücherschau.

Physikalisches Handwörterbuch. Herausgegeben von Arnold Berliner und Karl Scheel. VI + 903 Seiten mit 573 Figuren im Text. gr. 8⁰. Julius Springer, Berlin 1924. Gebunden M. 39.—.

Bei den vielerlei Möglichkeiten, die den Zweck eines solchen Handwörterbuches bestimmen können, ist es wohl empfehlenswert, den des vorliegenden mit den Worten der Herausgeber zu kennzeichnen: „Es soll über die Einzelheiten der Physik und der physikalischen Technik eine erste Belehrung geben, soll auch den Physiker über das unterrichten, was seinem eigenen Arbeitsgebiet fern liegt, aber noch mehr als für die Physiker für diejenigen bestimmt sein, die die Physik als Hilfsfach gebrauchen."

Ehrlich gesagt — ich ging mit ausgesprochener Skepsis an das Buch heran und teilte eigentlich von vornherein die Meinung eines Kollegen, dass dergleichen recht wenig Zweck habe. Nachdem ich aber heute das Buch ein paar Monate besitze — und gebrauche, muss ich ehrlicher Weise gestehen: Der Zweck ist berechtigt und auch vielfach recht gut erreicht. Nicht, als wenn nun schon alles gut wäre. Und was wir noch nicht gut finden, sei im folgenden in manchen Punkten angedeutet, nicht um zu tadeln, sondern um dem Werk, das in seiner heutigen Form bereits seine Existenzberechtigung erwiesen hat, vielleicht in dem Einen oder Anderen zu nützen!

Da ist zunächst ein sehr wichtiger Punkt, und der wird noch viel Arbeit, vor allem für die Herausgeber, bedeuten: Schlägt man in einem systematischen Handbuch etwas nach, so wird man beim Versagen des Registers doch im allgemeinen leicht das Gesuchte finden, da man ungefähr die Stelle weiss, wo man es zu suchen hat. Ganz anders bei einem Handwörterbuch! Da muss man, wenn nicht sehr, sehr viele Stichworte mit Hinweisen auf die Stellen der näheren Behandlung vorhanden sind, oft recht, recht lange suchen müssen. Z. B.: Jemand will etwas über Glühkathodenröhren suchen. Er schlägt auf: „Glühkathodenröhre". Er findet das Wort nicht. Er sucht jetzt: „Kathodenröhre" und findet auch dies nicht. Da fällt ihm ein: „Elektronenröhre" oder „Elektronenrelais". Nichts zu finden! Da, endlich bei „Verstärkerröhre" findet er etwas, und dann natürlich auch bei „Senderöhre" usw. Dies ein Beispiel von vielen! Also hierin darf nicht gespart werden! Dass ganze enorm wichtige Gebiete fehlen, haben die Herausgeber im Vorwort zugegeben und sich mit der Lässigkeit der Autoren entschuldigt. Wir können sie trotzdem nicht freisprechen. Es durfte eigentlich nicht geschehen, dass das Handwörterbuch herauskam ohne das Wort „Röntgenstrahlen", ohne „Kathodenstrahlen" usw. Und wenn einer oder zwei Bearbeiter versagten, dann konnte und musste man in Deutschland sicher noch einen anderen guten Mann dafür finden. Wir werden uns in diesem Punkt nur dann versöhnen lassen, wenn Herausgeber und Verlag dafür sorgen, dass diese fehlenden Artikel den derzeitigen Besitzern des Handwörterbuches in einem preiswerten Nachtrag zugänglich gemacht werden, ohne

dass sie deswegen gleich das ganze Buch in neuer Auflage erwerben müssen. Dass so etwas geht, hat ja der gleiche Verlag mit Stodolas „Dampfturbinen" kürzlich bewiesen.

Über den vorhandenen Inhalt kann im Allgemeinen nur Gutes gesagt werden: lauter vorzügliche Referenten, die es grösstenteils mit ihrer Aufgabe ernst gemeint haben. Eine gewisse Ungleichmässigkeit in der Breite wird da und dort zu Eingriffen der Herausgeber Anlass geben müssen. So sind z. B. gewisse Teile der Drahtlosen gar zu knapp behandelt: z. B. „atmosphärische Störungen" in 6 Zeilen.

Zwei sehr wichtige Grenzgebiete sind entschieden im Ganzen viel zu knapp weggekommen: das der physikalischen Chemie und die für den Physiker speziell in Betracht kommenden Teile der angewandten Mathematik. So sucht man vergebens: Wärmetönung, Massenwirkungsgesetz, Differenzenrechnung, Nomographie, graphische Integration, Planimeter usw. Dagegen sind viele und grosse Artikel vorhanden aus der physikalischen Geographie, die ja sicher auch ganz interessant sind, die jedoch von fast keinem derjenigen, die das Buch vorwiegend benutzen werden, viel gelesen werden. Hier kann entschieden gespart werden. Hiergegen möchten wir auch den eventuellen Einwand nicht gelten lassen, das sei eben noch Physik, das andere aber nicht. Massgebend ist nicht eine äusserliche schematische Zuordnung, sondern der Bedarf. Die betreffenden mathematischen Methoden bedeuten für den Physiker eben einfach ein technisches Hilfsmittel und gehören als solche herein in das Buch. Im übrigen ist auch in der eigentlichen physikalischen Technik, die nach dem Vorwort mit in das Buch aufgenommen werden sollte, noch allerlei nachzuholen, z. B. bei der Vakuumtechnik, beim Glasblasen, Kitte, Reduzierventil.

Alles in Allem aber muss die Fachwelt den Herausgebern herzlich dankbar sein und wird ihnen zur weiteren Fortführung des Werkes gern alles Gute wünschen.

L. Schiller.

Die Anfänge der experimentellen Forschung und ihre Ausbreitung von Friedrich Dannemann. 36 Seiten mit 13 Abbildungen. R. Oldenbourg, München und Berlin 1922. 8°. — Der Werdegang der Entdeckungen und Erfindungen. Unter Berücksichtigung der Sammlungen des Deutschen Museums und ähnlicher wissenschaftlich-technischer Anstalten herausgegeben von Friedrich Dannemann. 1. Heft.

Das vorliegende Büchlein ist das 1. Heft einer auf etwa 30 Einzelschriften berechneten Sammlung. Sie erscheint auf Anregung des Deutschen Museums in München und soll in einzel käuflichen, wohlfeilen kleinen, jeweils in sich abgeschlossenen Heften den Werdegang der Entdeckungen und Erfindungen von den ersten Anfängen bis auf den heutigen Tag schildern. Es ist lebhaft zu begrüssen, dass auf diese Weise ein Teil des köstlichen Gutes, das in den Sammlungen des Deutschen Museums aufbewahrt wird und den Besuchern in anschaulichster Weise Kenntnisse vermittelt, auch denen zugänglich gemacht werden soll, die nicht an Ort und Stelle aus der Quelle schöpfen können. Jeder, der eine weitere Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse für erstrebenswert erachtet, muss dem Unternehmen Glück wünschen. Insbesondere darf das erste Heftchen, das neben Galilei und Gilbert auch die Versuche unseres Landsmannes Guericke schildert, einer freundlichen Aufnahme bei Lehrern und Schülern, Studenten und — wegen der einfachen, klaren Darstellung — auch bei jedem einfachen Mann, der es mit Interesse liest, sicher sein. *L. Schiller.*

Über den Bau der Atome von Niels Bohr. 60 Seiten mit 9 Abbildungen. 8°. Julius Springer, Berlin 1924. Geh. M. 1.50.

Die vorliegende Schrift ist die Wiedergabe des Bohrschen Vortrages bei der Entgegennahme des Nobelpreises in Stockholm am 11. Dezember 1922, ins Deutsche übersetzt von W. Pauli jr., wie er in den „Naturwissenschaften" vom 6. Juli 1923 erstmalig wiedergegeben wurde. Dass mit diesem selbständigen Abdruck einem wirklichen Bedürfnis entsprochen wurde, beweist die Tatsache, dass seit einiger Zeit bereits die zweite Auflage vorliegt.

Eine kritische Würdigung erübrigt sich in dem vorliegenden Fall, wo der Schöpfer der modernen Atomlehre sich mit Erfolg bemüht, in wohldurchdachter abgerundeter Darstellung einem grösseren Kreis einen annähernden Überblick über das gewaltige, heute schon in allen Einzelheiten kaum mehr übersehbare Gebäude zu geben. Da er den Leser hierbei auf knappem Raum bis zu den neuesten Errungenschaften führt (NB! nach dem Stand zum Zeitpunkt des Vortrages, der in manchem auch heute schon wieder überholt ist!), versteht es sich von selbst, dass der Aufsatz durchaus nicht in allen Teilen besonders leicht zu lesen ist. Kein Wunder bei der schöpferischen Natur Bohrs, der stets mehr nach vorwärts als rückwärts schaut, und bei den Schwierigkeiten, die stets mit der Übertragung in eine andere Sprache verbunden sind. Dieser Übertragung muss im übrigen im Gegensatz zu manchen anderen neueren physikalischen Übersetzungen Anerkennung gezollt werden.

Nach einer kurzen Kennzeichnung des modernen Atombildes zeigt Bohr, wie es ihm gelang, durch Einführung der Quantentheorie des Atombaues die vorhandenen Schwierigkeiten zu überwinden. Er schildert die erfolgreiche Theorie des Wasserstoffspektrums und behandelt von dem neuen Standpunkt aus die Verwandtschaftsbeziehungen zwischen den Elementen. Nach Würdigung der Untersuchungen von Franck und Hertz über die Anregung der Spektrallinien folgt in grossen Zügen die Quantentheorie mehrfach periodischer Systeme und das Korrespondenzprinzip. Ausführlicher wird dann behandelt, wie man heute das natürliche System der Elemente betrachtet, aufbauend auf den zuerst von Kossel angegebenen Vorstellungen. Ein Abschnitt über Röntgenspektrum und Atombau beschliesst die inhaltsreiche Schrift. Den wahrhaft bescheidenen grossen Forscher zeigt der letzte Satz: „Es wird kaum notwendig sein, zu betonen, in wie hohem Grade die Theorie sich noch in einem Anfangsstadium befindet und wie viele Grundfragen vorhanden sind, die noch ihrer Beantwortung harren." *L. Schiller.*

Lehrbuch der organischen Chemie von Victor Meyer und Paul Jacobson. 2. Band: Cyklische Verbindungen — Naturstoffe. 4. Teil: Naturstoffe von unbekannter oder nur teilweiser bekannter Struktur. Bearbeitet von P. Jacobson. Im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft aus dem Nachlass herausgegeben von Hedwig Kuh und Friedrich Richter. Erste und zweite Auflage. VI + 70 Seiten. Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1924. M. 14.—.

Es ist Paul Jacobson nicht vergönnt gewesen, sein einzig dastehendes Lehrbuch der organischen Chemie ganz zu Ende zu führen. Von dem noch ausstehenden 4. Teil des 2. Bandes, der die Naturstoffe von unbekannter oder nur teilweise bekannter Struktur behandeln sollte, hat sich in des Autors Nachlass ein Fragment vorgefunden, dessen Herausgabe im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft H. Kuh und Fr. Richter übernommen haben. Der letztgenannte Autor hat das vorgefundene Manuskript durch Nachträge aus der neuesten Literatur ergänzt, so dass das Werk in den nunmehr zur

Veröffentlichung gelangten Kapiteln eine vollständige Darstellung der darin behandelten Fragen bietet. Freilich ist in diesen Abschnitten nur ein kleiner Teil des grossen Gebietes der Naturstoffe von noch nicht völlig geklärter Struktur abgehandelt. Der Band enthält:

A. Bestandteile ätherischer Öle (Sesquiterpenkörper, Diterpene und andere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoffhaltige Bestandteile, Gewerbliche Gewinnung und Verwendung, sowie analytische Untersuchung der ätherischen Öle).

B. Kohlenwasserstoffe der pflanzlichen Milchsäfte (Allgemeines, Kautschukarten, Guttapercha und Balata). Dieser Abschnitt ist von C. Harries † noch bei Lebzeiten des Verfassers durchgesehen worden.

C. Sauerstoffhaltige Bestandteile von Harzen und Milchsäften (Allgemeines, Harzsäuren, Weitere sauerstoffhaltige Bestandteile, Praktische Bedeutung).

D. Sterine (Allgemeines, Cholesterin, Weitere Zoosterine, Phytosterine).

E. Gallensäuren (Beschreibung, Konstitution der nicht hydrolysierbaren Gallensäuren und Produkte ihrer Umwandlungen).

Die beiden letzten Abschnitte hat A. Windaus einer Prüfung unterworfen.

Es ist überflüssig zu sagen, dass dieser Band alle die Vorzüge teilt, die den früher erschienenen Bänden ihre Sonderstellung auf dem Gebiete der chemischen Lehrbuchliteratur verschafft haben. Für die Deutsche Chemische Gesellschaft, die es übernommen hat, für den Abschluss des Werkes Sorge zu tragen und auch eine Neuauflage der bereits erschienenen Bände zu besorgen, wird es nicht leicht sein, diese Aufgabe so zu erfüllen, dass die späteren Bände dem Werke Paul Jacobsons einigermassen gleichwertig an die Seite gestellt werden können. Um so dankbarer ist es zu begrüssen, dass die Gesellschaft trotz ihrer sonstigen grossen Unternehmungen auf literarischem Gebiete vor der Schwierigkeit dieser neuen Aufgabe nicht zurückgeschreckt ist.

Marckwald.

Physik und Chemie. Leitfaden für Bergschulen. Von H. Winter. Zweite verbesserte Auflage. 162 Seiten mit 128 Abbildungen und 1 Tafel. J. Springer, Berlin 1923. Preis M. 3.30.

Die erste Auflage dieses Buches wurde hier angezeigt (**97**, 503). Die neue unterscheidet sich von ihr nicht wesentlich, doch sind einige Erweiterungen vorgenommen worden.

C. D.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von Friedrich Thiersch

„Zur Kinetik gekoppelter Reaktionen“

Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, Heft 3/4, S. 175—189 ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 177, Zeile 12 von unten muss die Differentialgleichung lauten:

$$\frac{dy}{dt} + P(t) \cdot y = Q(t),$$

und nicht:

$$\frac{dy}{dt} + P(y) \cdot y = Q(t).$$